ÜBER DIE DAMPFPHASENHYDROLYSE EINIGER LANTHANIDEN- UND ACTINIDEN- (III) -BROMIDE

Ralf Güldner

1981

ÜBER DIE DAMPFPHASENHYDROLYSE EINIGER LANTHANIDEN- UND ACTINIDEN-(III)-BROMIDE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Ralf Güldner
aus
Köln

München 1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Weigel
2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 1981

Druck: Dissertationsdruck Novotny jr., 8135 Söcking/Starnberg

Die Durchführung dieser Arbeit wurde mir in großzügiger Weise von meinem hochgeschätzten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Fritz Weigel,

Leiter der Radiochemischen Abteilung des Instituts für anorganische Chemie der Universität München ermöglicht. Für seine verständnivolle Unterstützung und Anleitung in allen praktischen und theoretischen Fragen möchte ich ihm meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Dr. V. Wishnevsky, Herrn W. Schuster, Herrn R. Marquart, Herrn G.D. Werner, Herrn T. Lehmann und allen Kollegen des Arbeitskreises danke ich für ihre Hilfestellungen bei der Lösung aller auftretenden Probleme.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547022_0026

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung 3

2. Problemstellung 6

3. Vorversuche 7
   3.1. Prinzipielles 7
   3.2. Spezielle Probleme 8
   3.3. Apparatur für die Vorversuche 12
   3.4. Versuchsdurchführung und Ergebnisse der Vorversuche 14

4. Meßmethode und Arbeitsweise 18

5. Apparatur für die Hydrolysemessungen 25

6. Mathematisches Auswerteverfahren 33
   6.1. Berechnung der K_p-Werte 33
   6.2. Berechnung der thermodynamischen Daten 36

7. Arbeiten an Lanthaniden 43
   7.1. Arbeiten an Neodym 43
      7.1.1. Darstellung von $NdBr_3$ und NdOBr 43
      7.1.2. Die Dampfphasenhydrolyse von $NdBr_3$. 47
      7.1.3. Thermodynamische Daten für die Hydrolyse von $NdBr_3$ 50
   7.2. Arbeiten an Gadolinium 52
      7.2.1. Darstellung von $GdBr_3$ und GdOBr 52
      7.2.2. Die Dampfphasenhydrolyse von $GdBr_3$. 52
      7.2.3. Thermodynamische Daten für die Hydrolyse von $GdBr_3$ 56
   7.3. Arbeiten an Praseodym 57
      7.3.1. Darstellung von $PrBr_3$ und PrOBr 57
      7.3.2. Die Dampfphasenhydrolyse von $PrBr_3$. 59
      7.3.3. Thermodynamische Daten für die Hydrolyse von $PrBr_3$ 62

8. Arbeiten an Actiniden 64
8.1. Arbeiten an Americium-241 64
8.1.1. Allgemeines 64
8.1.2. Präparative Arbeiten 64
8.1.3. Die Dampfphasenhydrolyse von $AmBr_3$ .. 69
8.1.4. Thermodynamische Daten für die Hydrolyse von $AmBr_3$ 71
8.2. Arbeiten an Plutonium 75
8.2.1. Allgemeines 75
8.2.2. Präparative Arbeiten 76
8.2.3. Die Dampfphasenhydrolyse von $PuBr_3$ .. 79
8.2.4. Thermodynamische Daten für die Hydrolyse von $PuBr_3$ 82

9. Zusammenfassung 85

10. Ausblick auf weitere Arbeiten 89

11. Literaturverzeichnis 91

1. EINLEITUNG

Von vielen Verbindungen der Lanthaniden und besonders der Actiniden fehlen bis heute wichtige thermodynamische Daten. Bei den Actiniden dürften die Schwierigkeiten, die bei der Handhabung der radioaktiven Substanzen auftreten, der wichtigste Grund dafür sein, daß sich nur sehr wenige Arbeitskreise mit dieser Gruppe des Periodensystems befassen. Andererseits können Erkenntnisse über die Chemie und die Thermodynamik der Actinidenverbindungen von erheblichem Interesse bei der Aufarbeitung von bestrahlten Brennstäben aus Kernreaktoren sein, da einige Actiniden durch Kernreaktionen im Reaktor gebildet werden.

Eine Verbindungsgruppe, von der noch sehr wenige thermodynamische Daten bekannt sind, sind die Oxidbromide der Lanthaniden und Actiniden. Während die Bildungswärmen der entsprechenden Tribromide bereits weitgehend bekannt sind, fehlen diese Daten für die Oxidbromide, mit Ausnahme des PuOBr, bis heute. Zur experimentellen Bestimmung der Bildungswärmen der Oxidbromide bietet sich folgende Gleichgewichtsreaktion an:

$$MBr_3(f) + H_2O(g) \xrightleftharpoons{K_p} MOBr(f) + 2\ HBr\ (g)$$

(M = Lanthanid oder Actinid)

Nach dem Massenwirkungsgesetz läßt sich die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion aus den HBr- und H_2O-Partialdrucken nach: $K_p = p_{HBr}^{\ 2}/p_{H_2O}$ bestimmen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten läßt sich die Wärmetönung der Reaktion (Dampfphasenhydrolyse) bestimmen. Daraus kann man, wenn die Bildungswärmen von HBr, H_2O und MBr_3 bekannt sind, die Bildungswärmen der Oxidbromide ermitteln. Von allen Bildungswärmen der Lanthaniden- und Actinidenoxidbromide wurde bisher nur die des PuOBr bestimmt (1). I. Sheft und N.R. Davidson verwendeten dabei jedoch eine Meßmethode, die keine direkte Beobachtung der Reaktionsrichtung zuließ, sodaß die Einstellung des Gleichgewichts erhebliche experimentelle Schwierigkeiten bereitete.

Im Gegensatz zu den Bromidsystemen sind die entsprechenden Chloridsysteme bereits von mehreren Autoren eingehend untersucht und beschrieben worden. Auch hier gehen die ersten Messungen auf Sheft und Davidson zurück (2). Sie untersuchten nach der bereits angesprochenen Methode das System $PuCl_3$/PuOCl. B.B. Cunningham, C.W. Koch und A. Broido modifizierten diese Methode so, daß die Reaktionsrichtung beobachtet werden konnte und führten Messungen an verschiedenen Lanthaniden (3) - (8) sowie an ^{241}Am (4), (6), (9) durch.

F. Weigel, H. Haug und V. Wishnevsky nahmen diese Arbeiten ab 1960 wieder auf und vervollständigten die Messungen an den Lanthaniden bis auf Cer und Europium, die auf Grund von Wertigkeitsänderungen in der verwendeten Meßanordnung nicht ohne weiteres vermessen werden konnten

(10) - (17). Im Anschluß daran untersuchte H. Hauske die Dampfphasenhydrolyse der verbliebenen Actinidentrichloride (18). Da Thorium, Protactinium, Uran und Neptunium unter den Bedingungen der Dampfphasenhydrolyse nicht im dreiwertigen Zustand stabil sind und die künstlichen Elemente ab Berkelium nicht in der benötigten Menge zur Verfügung standen, konnte nur die Hydrolyse von ^{244}Cm und ^{243}Am neu untersucht, sowie die Werte für ^{239}Pu und ^{241}Am einer Revision unterzogen werden. An dem Nuklid ^{227}Ac konnten auf Grund der starken Strahlung seiner Tochternuklide in den zur Verfügung stehenden Gloveboxen keine Messungen durchgeführt werden. Damit waren die Arbeiten an den Chloridsystemen abgeschlossen.

Diese Aufzählung gibt bereits einen Ausblick darauf, welche Tribromide voraussichtlich mit Erfolg vermessen werden können, wenn es gelingt, die erforderlichen K_p-Werte reproduzierbar darzustellen.

2. PROBLEMSTELLUNG

Im Rahmen dieser Arbeit sollten zum ersten Mal Bromidsysteme nach der von Cunningham, Koch und Broido ausgearbeiteten und bei der Vermessung von Chloridsystemen angewandten Methode vermessen werden.

Dazu sollte zunächste in Vorversuchen festgestellt werden, wie die benötigten K_p- Werte im Bereich zwischen 200 und 2 ($K_p = p_{HBr}^2/p_{H_2O} \cdot 760$ wenn p_{HBr} und p_{H_2O} in Torr angegeben werden) reproduzierbar eingestellt werden können. Nach den Erkenntnissen dieser Vorversuche sollte die von H. Hauske beschriebene Meß anordnung (18) den besonderen Verhältnissen in dem System H_2O/HBr angepaßt werden.

Im Anschluß daran sollte die Hydrolysereaktion

$$MBr_3(f) + H_2O(g) \overset{K_p}{\rightleftharpoons} MOBr(f) + 2\ HBr(g)$$

für M = Nd, Gd, Pr, Am und Pu in dem Temperaturintervall von 880 - 720 K vermessen werden. Aus diesen Meßwerten sollten die thermodynamischen Daten berechnet werden.

Als erstes Element wurde Neodym gewählt, da es sich bereits bei den Chloridsystemen als Eichsubstanz bewährt hat (12), (18).

3. VORVERSUCHE

3.1. PRINZIPIELLES

Ziel dieser Vorversuche war es, herauszufinden, ob und wie sich bestimmte Partialdruckverhältnisse in dem System H_2O/HBr reproduzierbar einstellen lassen. Zunächst boten sich dazu zwei Möglichkeiten an:

(A) N_2 wird als Trägergas durch wässrige Bromwasserstoffsäure geleitet. Dabei sättigt sich das Trägergas mit HBr und H_2O und es entsteht ein Gasgemisch mit einem bestimmten K_p- Wert. Durch den Verlust von HBr nimmt die Konzentration der Säure ab und als Folge davon sinkt p_{HBr} und damit der K_p- Wert. Mit dieser Methode kann man kontinuierlich einen bestimmten K_p- Bereich überstreichen. Die Zusammensetzung des Gasgemisches wird dabei durch die Konzentration und die Temperatur der Säure bestimmt.

(B) Man leitet HBr - Gas durch eine gesättigte Lösung von HBr in H_2O. Dabei nimmt der Gasstrom eine Wassermenge auf, die dem H_2O - Partialdruck über der gesättigten Lösung entspricht. Der K_p- Wert ist dabei nur von der Säuretemperatur abhängig. Um einen bestimmten K_p- Bereich kontinuierlich überstreichen zu können muß also die Säuretemperatur gleichmäßig verändert werden.

Auf Grund von Literaturdaten für das System H_2O/HBr (19),

(20) kann man erwarten, daß Methode (A) eher für niedrige und Methode (B) eher für hohe K_p- Werte geeignet ist. Nach den Daten von Sheft und Davidson für die Systeme $PuCl_3/PuOCl$ und $PuBr_3/PuOBr$ (2), (1) muß man bei Hydrolysemessungen an Tribromiden mit K_p- Werten rechnen, die in der gleichen Größenordnung liegen wie bei den entsprechenden Trichloriden. Demzufolge werden für die Vermessung der Tribromide der oben genannten Elemente voraussichtlich K_p- Werte zwischen 200 und 2 benötigt. Erste Vorversuche nach Methode (A) zeigten, daß auf diese Weise K_p- Werte bis etwa 250 mit ausreichender Genauigkeit erfaßt werden können, d.h. seltene Erden bis einschließlich Gadolinium sowie sämtliche in Frage kommenden Actiniden können so vermessen werden. Auf Vorversuche nach Methode (B) wurde daher verzichtet.

3.2. SPEZIELLE PROBLEME

Zunächst mußte ermittelt werden, bei welchen Säuretemperaturen mit K_p- Werten in dem gewünschten Bereich zu rechnen ist. Dazu wurden in Abbildung 1 nach Literaturdaten (20) für Säuretemperaturen von 20 und 55°C jeweils p_{HBr}, p_{H_2O} und $K_p = p_{HBr}^2/p_{H_2O} \cdot 760$ gegen die Konzentration der Säure aufgetragen. Dabei mußte natürlich auch die Sättigungskonzentration der Säure bei der jeweiligen Temperatur berücksichtigt werden. Wie man aus Abbildung 1 ersehen kann, sind die angestrebten K_p- Werte bei einer Temperatur von 20°C sicher erreichbar, bei

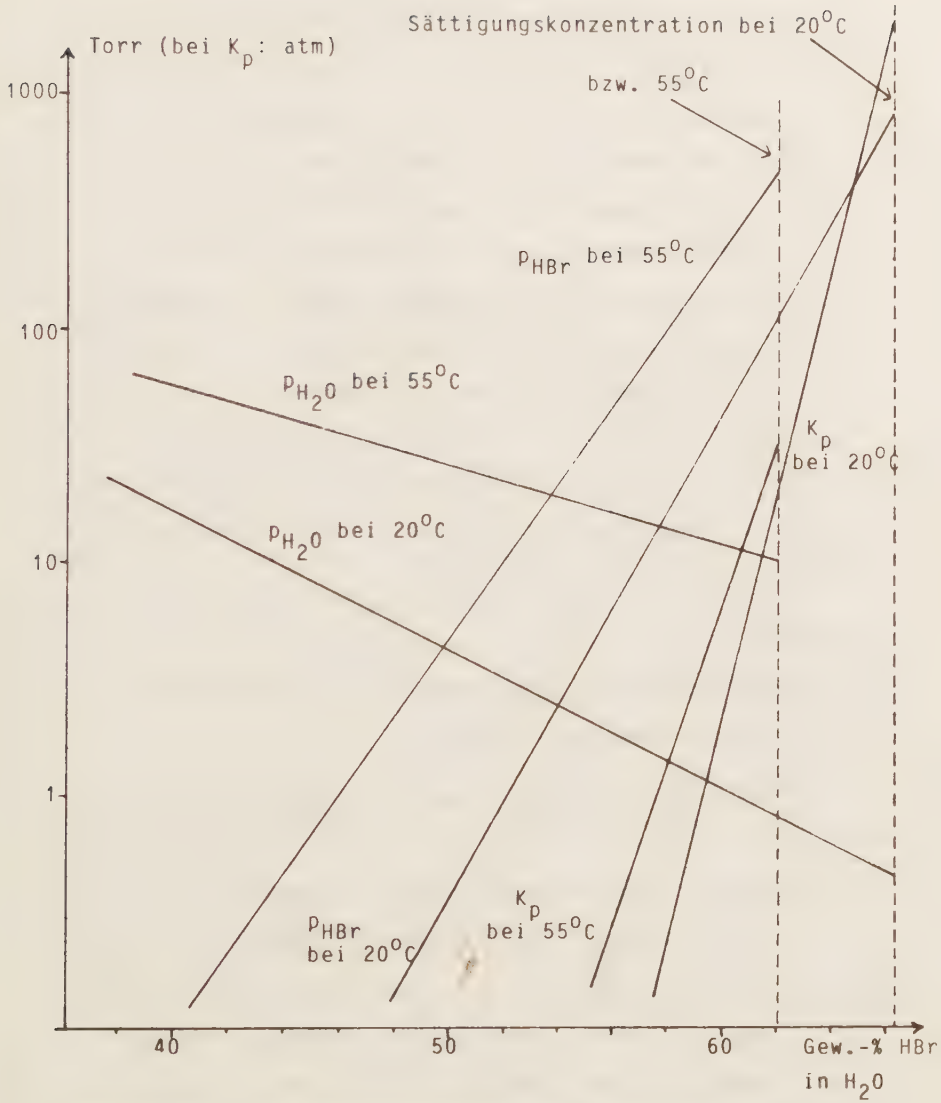


ABBILDUNG 1: DAMPFDRUCKVERHÄLTNISSE ÜBER WÄSSRIGER BROMWASSERSTOFFSÄURE BEI 20 und 55°C

55°C können dagegen nur K_p- Werte bis etwa 30 erreicht werden.

Damit schien bereits ein geeigneter Temperaturbereich gefunden zu sein. Da aber eine H_2O - Menge von 6 mg pro 2 Liter Trägergas als unterste Grenze anzusehen ist, wenn man keinen zu großen relativen Fehler durch die Wägung des adsorbierten Wassers in die Berechnung der K_p- Werte einbringen will und zudem die angegebenen p_{H_2O}- Werte sehr klein erschienen, wurden aus den Daten für p_{HBr} und p_{H_2O} (20) die zu erwartenden mg - Mengen HBr und H_2O, jeweils bezogen auf zwei Liter Trägergas, berechnet. Dabei wurden für sämtliche Variablen wie Luftdruck usw. Durchschnittswerte eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in den Tabellen 1a und 1b zusammengefaßt.

TABELLE 1a:

Theoretische HBr- und H_2O- Mengen für Messungen bei einer Säuretemperatur von 55°C

Gew.-% HBr	p_{HBr}	p_{H_2O}	K_p	mg HBr	mg H_2O
62,0	480	10,5	28,9	12900	62,7
61,0	320	11,2	12,0	5070	39,5
60,0	220	12,2	5,3	2770	34,0
59,0	150	13,1	2,3	1660	32,3
58,0	100	14,3	0,9	1020	32,4

TABELLE 1b:

Theoretische HBr- und H_2O- Mengen für Messungen bei einer Säuretemperatur von 20^oC

Gew.-% HBr	p_{HBr}	p_{H_2O}	K_p	mg HBr	mg H_2O
65,5	600	0,52	910	30900	5,5
65,0	470	0,55	530	11500	3,0
64,0	295	0,63	180	4300	2,0
63,0	178	0,72	58	2060	1,8
62,0	110	0,83	19	1090	1,9
61,0	68	1,10	6	640	2,0
60,0	42	1,42	2	380	2,2

Wie man aus diesen Tabellen ersieht, werden bei einer Säuretemperatur von 20^oC weit weniger als die geforderten 6 mg H_2O pro zwei Liter Trägergas gefunden. Man muß also bei höheren Temperaturen arbeiten. Andererseits sind bei einer Temperatur von 55^oC nur K_p- Werte bis etwa 30 erreichbar. Die geeignete Arbeitstemperatur muß also irgendwo zwischen diesen Grenzwerten liegen.

In einer langwierigen Versuchsreihe mußte nun festgestellt werden, bei welchen Säuretemperaturen die benötigten K_p- Werte erreicht werden können, ohne daß die Menge des adsorbierten Wassers den Richtwert von 6 mg merklich unterschreitet.

3.3. APPARATUR FÜR DIE VORVERSUCHE

Für die Vorversuche mußte eine Apparatur entwickelt werden, die folgende Aufgaben zu erfüllen hatte:

1. Reinigung der Gase
2. Sättigung der Säure mit HBr
3. Sättigung des Trägergases mit HBr und H_2O bei einer bestimmten Säuretemperatur
4. Analyse des Gasgemisches

Die Säureflaschen wurden in einem Thermostaten untergebracht, sodaß die Regelung der Säuretemperatur keine Schwierigkeiten bereitete. Da bei Thermostatentemperaturen gearbeitet werden mußte, die bis zu 20 Grad über der Raumtemperatur lagen, mußten sämtliche Rohrleitungen, durch die das Trägergas nach dem Passieren der Säureflaschen strömte, sehr gründlich beheizt werden, um ein Auskondensieren des Wassers an den kälteren Stellen der Apparatur zu verhindern. Als neuralgische Punkte erwiesen sich dabei sämtliche Hähne und Schliffe. Es zeigte sich, daß die Temperatur der Rohrheizung etwa 25 Grad über der Thermostatentemperatur liegen muß um eine Verfälschung der Analysenergebnisse durch Auskondensieren von Wasser ausschließen zu können. Abbildung 2 zeigt die Apparatur wie sie nach mehreren Korrekturen für die Vorversuche verwendet wurde. HBr-haltige Abgase wurden zur Adsorption des sehr aggressiven Bromwasserstoffes über konz. NaOH geleitet. Dies gilt auch für alle wei-

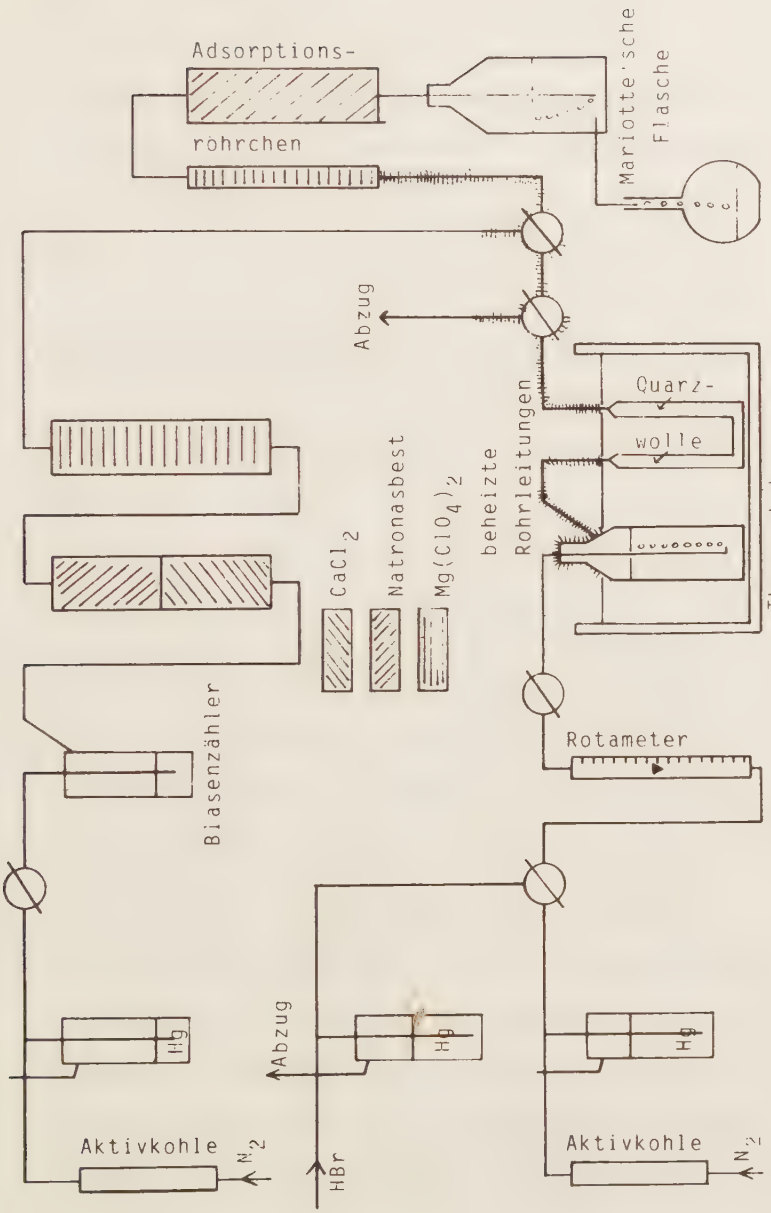


ABBILDUNG 2: APPARATUR FÜR DIE VORVERSUCHE

teren, im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Apparaturen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs konnte an dem Rotameter kontrolliert werden. Sie wurde auf ca. 4000 ml/h eingestellt d.h. die Analyse von 2 l Trägergas dauerte etwa 30 min. Für die Gasanalysen wurden die in Abbildung 6 (Abschnitt 5) dargestellten Adsorptionsröhrchen verwendet. Die Berechnung der K_p- Werte ist in Abschnitt 6.1. beschrieben.

3.4. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND ERGEBNISSE DER VORVERSUCHE

Um die optimale Thermostatentemperatur für die Hydrolysemessungen zu ermitteln, wurden Vorversuche bei 25, 30, 35 und 40°C gemacht. Dazu wurde die Säure in den Blubberflaschen jeweils durch Einleiten von gasförmigem HBr (Lieferant: Fa. Linde, Reinheit: 99,8 %) in käufliche Bromwasserstoffsäure (Merck p.A.; Gehalt: ca. 47 Gew.-% HBr) konzentriert. Danach wurde Trägerstickstoff durch die Flaschen geleitet und das entstehende Gasgemisch analysiert. Bei der jeweiligen Thermostatentemperatur wurde ein bestimmter K_p- Bereich durchschritten um festzustellen, welche K_p- Werte erreicht werden können ohne den Richtwert von 6 mg H_2O pro Analyse zu unterschreiten. Dabei wurde gleichzeitg die Zahl der Blubberflaschen variiert um die Geschwindigkeit der K_p- Abnahme in Abhängigkeit von der Anzahl der Flaschen zu erhalten.

Es zeigte sich, daß man eine Säuretemperatur von mindestens 35°C wählen muß um in dem gesamten benötigten

K_p- Bereich die geforderte Wassermenge pro Analyse zu erhalten. Zum Abschluß der Vorversuche wurde daher noch eine Meßreihe bei einer Thermostatentemperatur von 35,7°C durchgeführt, bei der in regelmäßigen Abständen Proben von der Säure in der letzten Flasche entnommen wurden. Diese Proben wurden gewogen und mit NaOH gegen Methylorange titriert um den Gehalt der Säure zu bestimmen.

Als Ergebnis dieser Meßreihe sind in Abbildung 3 p_{HBr}, p_{H_2O} und K_p bei einer Säuretemperatur von 35,7°C gegen die Konzentration der Säure aufgetragen. Tabelle 2 zeigt die Meßergebnisse.

TABELLE 2:

Experimentelle Werte für p_{HBr}, p_{H_2O} und K_p bei einer Säuretemperatur von 35,7°C

Gew.-% HBr	p_{HBr}	p_{H_2O}	K_p
59,9	123	2,4	8,0
61,0	204	2,2	25,0
61,3	255	2,0	41,0
62,6	393	1,7	120,0
63,6	593	1,6	289,0

Bei dieser Thermostatentemperatur kann man Hydrolysemessungen in einem K_p- Bereich von etwa 250 bis unter 1 durchführen ohne den Richtwert von 6 mg H_2O pro Analyse merklich zu unterschreiten. Während der Messungen kann die Temperatur bei Bedarf problemlos um bis zu zwei Grad angehoben oder gesenkt werden. Dabei steigt bzw. fällt

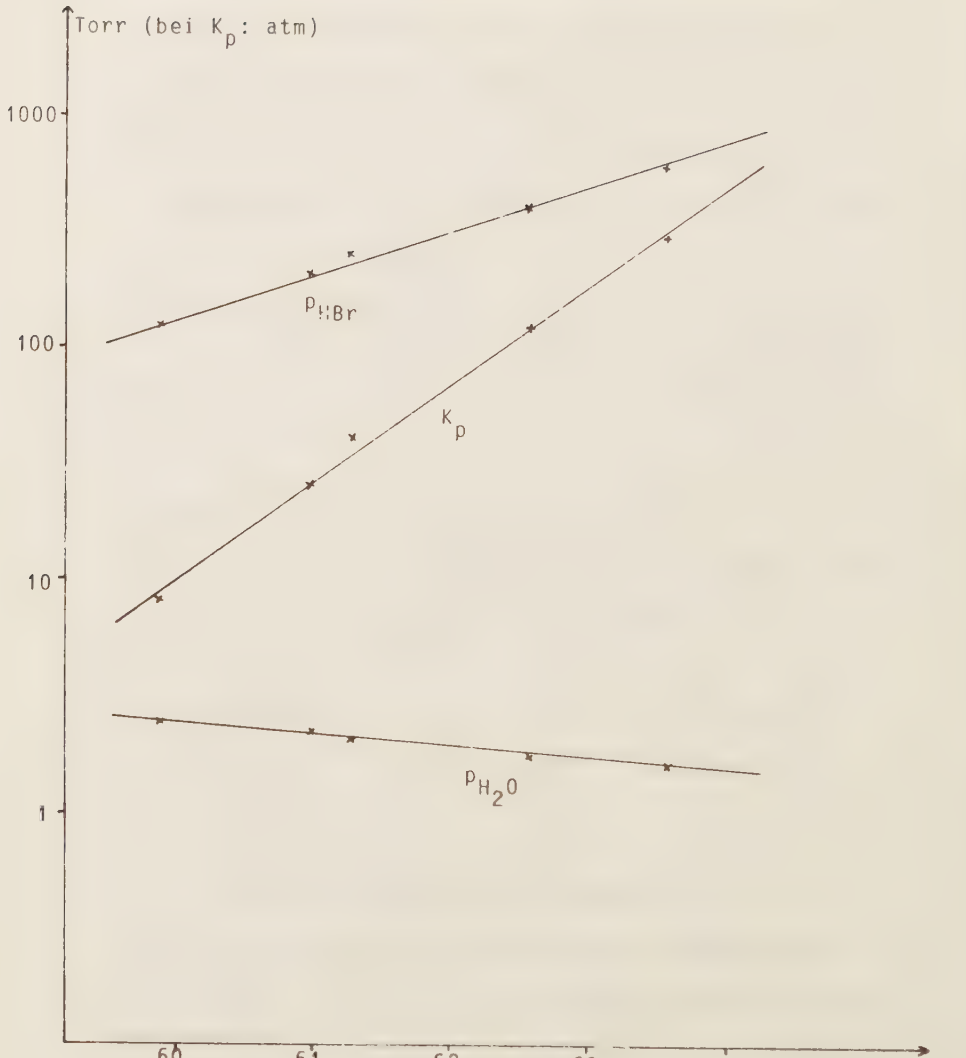


ABBILDUNG 3: EXPERIMENTELLE WERTE FÜR p_{H_2O}, p_{HBr} UND K_p BEI EINER TEMPERATUR VON 35,7°C

der K_p- Wert um 10 bis 15 Prozent.

Aus der Geschwindigkeit, mit der die K_p- Werte während der Vorversuche abnahmen, kann man Rückschlüsse auf die Zahl der benötigten Blubberflaschen bei der Messung einer Dampfphasenhydrolyse ziehen. Als Richtwerte sollen die in Tabelle 3 angegebenen Werte dienen.

TABELLE 3:

K_p- Bereich	Anzahl der Flaschen
250 - 150	5
150 - 70	4
70 - 10	3
unter 10	2

Bei der Verwendung der angebenen Zahl von Blubberflaschen nimmt der K_p- Wert in dem jeweiligen Bereich mit einer Geschwindigkeit ab, die ein ausreichend genaues Eingrenzen der Gleichgewichtskonstanten mittels K_{max} und K_{min} zuläßt (siehe dazu Abschnitt 4), ohne den recht langwierigen Versuchsablauf noch weiter unnötig zu verzögern.

4. MESSMETHODE UND ARBEITSWEISE

Die bei dieser Arbeit angewandte Methode wurde von B.B. Cunningham und A. Broido ausgearbeitet und hat sich bei der Vermessung von Chloridsystemen bestens bewährt. Mit ihr können thermodynamische Untersuchungen an relativ kleinen Substanzmengen (ca. 1 mg), wie sie bei Arbeiten an radioaktiven Präparaten meist notwendig sind, bei gleichzeitiger Beobachtung der Reaktionsrichtung, durchgeführt werden.

Die eigentliche Messung läuft folgendermaßen ab: man beobachtet die Reaktion eines Gemisches aus Tribromid und Oxidbromid beim Überleiten eines Gasgemisches aus HBr, H_2O und N_2 bzw. H_2 als Trägergas. Das Reaktionsgemisch befindet sich dabei in einer Platinschale auf einer Salvioni - Quarzfadenwaage. Die Waage ist in ein Quarzrohr eingebaut, das sich in einem auf 0,1 Grad genau regelbaren, elektrischen Ofen befindet. An der Spitze des Quarzfadens befindet sich ein Zeiger, der mit einem Mikroskop durch ein optisches Fenster beobachtet wird. Bei der verwendeten Fadenstärke von ca. 200 μ können Gewichtsänderungen von etwa 10 μg eindeutig registriert werden, wobei die genaue Erfassungsgrenze noch von Faden zu Faden etwas schwankt.

Beobachtet man nun bei konstanter Ofentemperatur eine Gewichtszunahme, so reagiert die Probe in Richtung Tribromid, d.h. $p_{HBr}{}^2/p_{H_2O} > K_p$, registriert man dagegen

eine Gewichtsabnahme, so reagiert die Probe in Richtung Oxidbromid, d.h. $p_{HBr}{}^2/p_{H_2O} < K_p$.

Nimmt nun während einer Messung der K_p- Wert des Gasgemisches gleichmäßig ab, so werden nacheinander die Bereiche $p_{HBr}{}^2/p_{H_2O} > K_p$, $= K_p$, $< K_p$ durchlaufen, wobei zunächst eine Gewichtszunahme, dann eine Gewichtskonstanz und schließlich eine Gewichtsabnahme registriert wird.

Durch Analysieren des Gasgemisches in diesen Bereichen erhält man zwei K_p- Werte: K_{max}, bei dem die Reaktion gerade noch in Richtung Tribromid verläuft und K_{min}, bei dem die Reaktion beginnt, in Richtung Oxidbromid zu verlaufen. Dazwischen liegt die Gleichgewichtskonstante der Hydrolysereaktion bei der jeweiligen Temperatur.

Diese Messungen werden für jedes Element bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Trägt man die ermittelten Werte für K_{max} und K_{min} in einem halblogarithmischen Diagramm gegen die reziproke Temperatur auf, so erhält man die Hydrolysegerade des jeweiligen Tribromids.

Die Ermittlung eines einzelnen Meßpunktes läßt sich in folgende Schritte unterteilen:

a.) nach dem Beladen der Waage mit 1,5 - 3 mg der Probe (Oxid bzw. Oxalat) wird der Ofen auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und ein konstanter HBr-Strom über die Probe geleitet. Dabei soll diese quantitativ zum Tribromid abreagieren. Der Verlauf dieser Reaktion kann über die Gewichtszunahme der Probe

verfolgt werden. Das Ende der Reaktion zeigt sich in einer konstanten Zeigerposition die sich je nach Element nach 15 - 60 min einstellte. Dabei erwies sich Neodym als sehr reaktionsfreudig, Americium dagegen als relativ reaktionsträge.

b.) Nun wird bei eingestellter Thermostatentemperatur ein ausreichend starker Trägergasstrom durch die Blubberflaschen und über die Probe geleitet. Dieser wird mit trockenem N_2 bzw. H_2 "verdünnt", um in dem Gasgemisch einen K_p- Wert zu erzeugen, der eine quantitative Reaktion in Richtung Oxidbromid bewirkt. Dies ist möglich, da der HBr - Partialdruck quadratisch in die Gleichung für den K_p-Wert eingeht. Eine gleichzeitige Verringerung von p_{HBr} und p_{H_2O} bewirkt daher ein Absinken des K_p-Wertes. Diese Reaktion war in der Regel nach 20 - 40 min beendet und damit ist die untere Zeigerposition der Quarzfadenwaage ermittelt. Auf die andere Möglichkeit, diese Reaktion durchzuführen, nämlich nur mit Wasserdampf beladenes Trägergas über die Probe zu leiten, wurde verzichtet, da sich bei dem ersten Versuch nach dieser Methode herausstellte, daß es sehr lange dauert, bis das überschüssige Wasser wieder vollständig aus dem Reaktionsrohr entfernt ist und wieder korrekte Analysenergebnisse erhalten werden.

Nach diesen beiden Schritten ist mittels der oberen und der unteren Zeigerposition der Meßbereich für diesen Versuch festgelegt. Es wurde jedoch stets darauf geachtet, daß diese Grenzpositionen während der Hydrolysemessung nicht mehr erreicht wurde da dann nur noch die Beobachtung der Reaktion in eine Richtung möglich ist. Bei einer zu starken Annäherung an einen der Grenzwerte wurde daher je nach Bedarf Operation a oder b wiederholt.

c.) Nun wird nur noch beladenes Trägegas über die Probe geleitet. Die Ofentemperatur wird so eingestellt, daß eine langsame Reaktion in Richtung Tribromid registriert wird. Das beladene Trägergas strömt danach längere Zeit über die Probe. Dabei nimmt die Konzentration der Säure ab,da ständig HBr herausgeblasen wird. In der Dampfphase über der Säure bewirkt dies ein Absinken von p_{HBr} und ein Ansteigen von p_{H_2O}, d.h. der K_p- Wert des Gasgemisches sinkt kontinuierlich und nähert sich dabei langsam dem Gleichgewichts - K_p- Wert der Reaktion für die jeweilige Temperatur. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt dabei ständig ab und schließlich kommt die Reaktion fast zum Stillstand. In diesem Bereich liegt K_{max}.

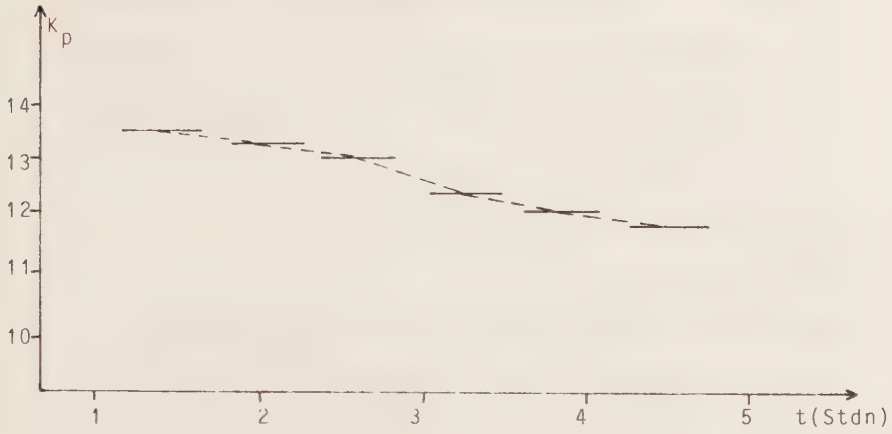
e.) Mit weiterer Versuchsdauer nimmt der K_p- Wert des Gasgemisches weiter ab und unterschreitet schließ-

lich den Gleichgewichts - K_p- Wert. In diesem Bereich erfolgt die Reaktionsumkehr und die Reaktion verläuft nun in Richtung Oxidbromid. Die Gasanalysen liefern nun K_{min}.

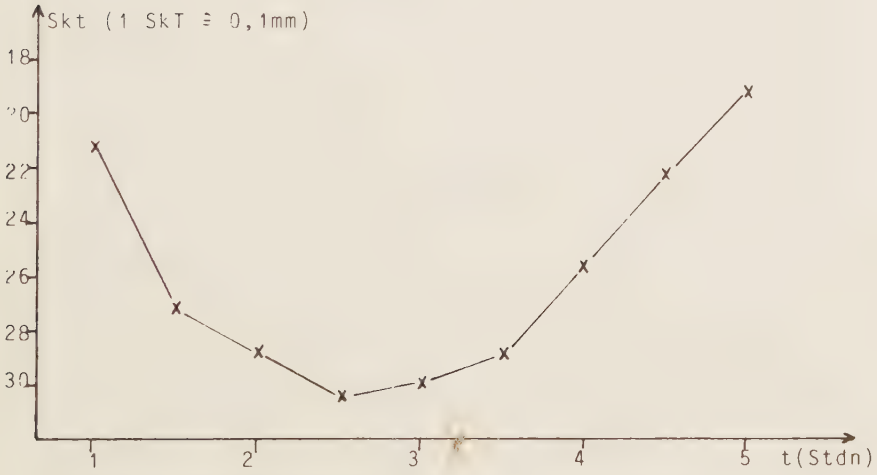
Während des gesamten Reaktionsverlaufes wird der Gasstrom ständig analysiert, sodaß der Verlauf des K_p- Wertes im Gasgemisch genau verfolgt werden kann. Bei den Messungen an den genannten Elementen wurden in den Adsorptionsröhrchen pro zwei Liter Trägergas zwischen 12,5 und 1,0 g HBr sowie 6 - 10 mg H_2O in einem Zeitraum von ca. 30 min adsorbiert.

Für einen gelungenen Versuch sind mindestens je drei Analysen vor und nach der Reaktionsumkehr nötig um ein sicheres Ergebnis zu erhalten. In der Praxis ergeben sich jedoch pro Meßpunkt, je nach Reaktionsgeschwindigkeit, 8 - 12, manchmal sogar noch mehr Analysen. Der Verlauf eines gelungenen Versuchs im Bereich der Reaktionsumkehr ist in Abbildung 4 graphisch dargestellt.

Um lange Wartezeiten bis zur Reaktionsumkehr zu vermeiden, muß die Ofentemperatur zu Beginn eines Versuches so eingestellt werden, daß der K_p- Wert des Gasgemisches hinreichend knapp über der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion bei dieser Temperatur liegt. Dies bereitet jedoch nur bei den ersten Punkten einer Meßreihe Schwierigkeiten, da hier nur grobe Anhaltspunkte bezüglich der Lage des Gleichgewichts vorliegen.



Ergebnisse der Gasanalysen



Stand des Waagebalkens

ABBILDUNG 4: VERLAUF EINER HYDROLYSEMESSUNG IM BEREICH DER REAKTIONSUMKEHR (MEßPUNKT Nd-VII)

Wichtig ist auch, daß die Ofentemperatur im Bereich der Reaktionsumkehr konstant bleibt, da bereits geringfügige Temperaturschwankungen einen Einfluß auf die Zeigerstellung haben. Ein derartiger Effekt könnte für eine Reaktion des Gemisches gehalten werden und so zu einem erheblich verfälschten Wert für die Gleichgewichtskonstante führen.

Nach jedem Versuch, lediglich bei dem sehr reaktionsfreudigen Neodym bei hohen Temperaturen erst nach zwei Meßtagen, wurde die Probe gewechselt, da sich sonst eine merklich verringerte Reaktionsfreudigkeit zeigte. Dieser Effekt ist möglicherweise auf die Bildung von Makrokristallen und damit auf eine Verkleinerung der Oberfläche des Präparates zurückzuführen.

5. APPARATUR FÜR DIE HYDROLYSEMESSUNGEN

Für die Hydrolysemessungen wurde die in Abbildung 5 dargestellte Apparatur verwendet. Sie hatte folgende Funktionen zu erfüllen:

1. Reinigung der Gase
2. Sättigung der Säure mit HBr
3. Beladen des Trägergases mit HBr und H_2O
4. Messung des Hydrolyseablaufes
5. Analyse des Gasstromes

Die Apparatur war in eine Berkeley - Pianobox eingebaut, die aus einer aktiven und einer inaktiven Hälfte besteht. Im aktiven Teil der Box befanden sich lediglich der Ofen mit dem Reaktionsrohr, sowie die nötigen Gaszu- und - ableitungen. Dieser Teil der Apparatur wurde nahezu unverändert von H. Hauske (18) übernommen. Lediglich die Rohrheizung wurde auf Grund der erhöhten Thermostatentemperaturen verstärkt und erweitert. Außerdem wurde vor Beginn der Actinidenmessungen ein neuer Quarzfaden in der Salvioniwaage installiert, bei dem unter der Öse, auf der das Platinschälchen lagert, ein Körbchen aus Quarzfäden angebracht wurde. Dieses sollte ein Umkippen des Schälchens bei Erschütterungen und damit den Verlust der wertvollen radioaktiven Substanzen verhindern.

Der Teil der Apparatur, der sich im inaktiven Teil der Box befindet wurde den besonderen Verhältnissen bei der

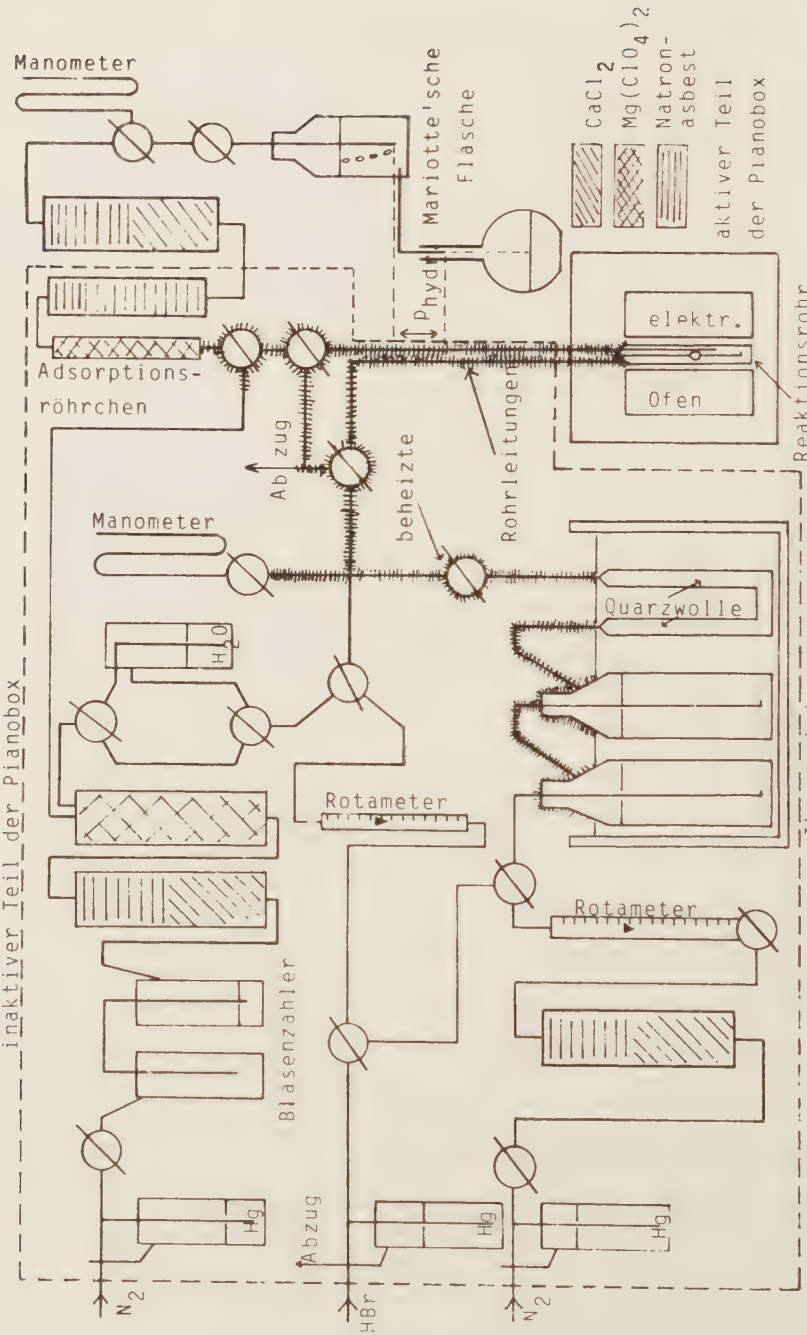


ABBILDUNG 5: APPARATUR FÜR DIE HYDROLYSEMESSUNGEN

Vermessung von Bromidsystemen angepaßt. Dabei waren die Erkenntnisse, die bei dem Aufbau der Apparatur für die Vorversuche gewonnen wurden, von großem Nutzen.

Die Beobachtung des Zeigers der Salvioniwaage erfolgte mit dem Mikroskop von aussen durch die Plexiglasscheibe der Box. Dazu wurde der Zeiger von der anderen Seite der Box her durch das Reaktionsrohr mit einer Mikroskopleuchte angestrahlt.

Auf Grund dieses Einbaues mußte nur bei dem Be- und Entladen der Waage im aktiven Teil der Box gearbeitet werden. Während der eigentlichen Hydrolysemessung konnten dann alle Handgriffe im inaktiven Teil ausgeführt werden.

Die zur Gasanalyse verwendeten Adsorptionsröhrchen sind in Abbildung 6 dargestellt. Der Hauptteil eines HBr - Adsorptionsröhrchens ist mit einem Natronasbest/Bimsstein - Gemisch gefüllt, da die Verwendung von reinem Natronasbest durch die hohe Wärmeentwicklung bei der Adsorption von HBr nicht möglich ist. Besonders bei den hohen K_p- Werten,die im Rahmen der Gadoliniummessungen auftraten, mußte ein hoher Bimssteinanteil zugemischt werden.

In Abbildung 7 ist das Reaktionsrohr dargestellt.

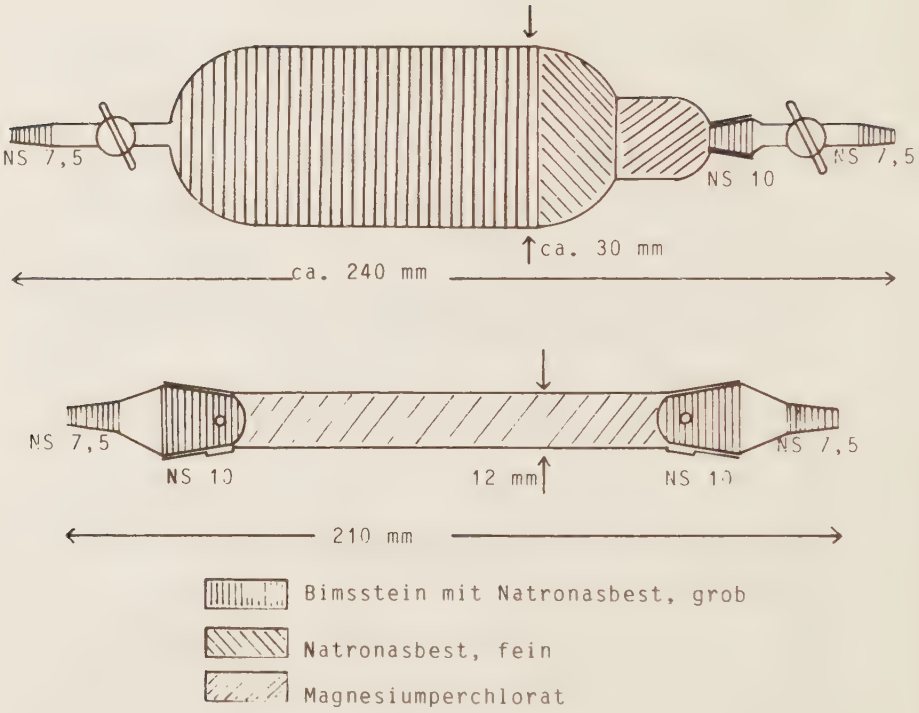


ABBILDUNG 6: ADSORPTIONSRÖHRCHEN FÜR HBr (OBEN) UND H_2O (UNTEN)

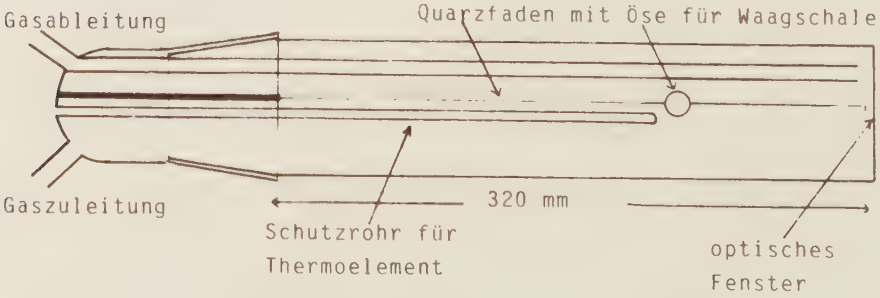


ABBILDUNG 7: REAKTIONSROHR

Zur Regelung der Ofentemperatur wurde eine Schaltung verwendet, die in der Dissertation von V. Wishnevsky ausführlich beschrieben ist (12). Sie wurde jedoch an zwei Stellen, ohne ihr Funktionsprinzip zu verändern, modifiziert. Zunächst wurde ein Netzteil eingebaut das eine stabilisierte, regelbare Ausgangsspannung liefert, die vor dem Einbau auf genau 2 V eingestellt wurde. Danach wurde ein neuer Transistorschaltverstärker eingebaut und im Rahmen dieser Umbauarbeiten wurde die Photodiode durch einen Photowiderstand ersetzt. Den schematischen Aufbau der Schaltung zeigt Abbildung 8. Die Schaltpläne der neuen Teile sind in Abbildung 9 (21) und Abbildung 10 (22) dargestellt.

Zu Beginn einer Messung wird der Ofen auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und über die Einstellung des Potentiometers P ein Temperatursollwert vorgegeben. Danach wird die Schaltung, die nach folgendem Prinzip arbeitet, eingeschaltet: sinkt die Ofentemperatur unter den Sollwert, so wird der Lichtstrahl von L1 durch das Spiegelgalvanometer auf den Photowiderstand reflektiert. Durch diesen Lichtimpuls angeregt schließt das Relais 1 die Schalter S1a und S1b,die Kontrollampe L2 leuchtet auf und das Relais 2 schließt mit dem Schalter S2 den Regelwiderstand R1 kurz. Damit fließt ein höherer Heizstrom durch den Ofen,bis der Temperatursollwert wieder überschritten wird. Dabei wird der Lichtstrahl wieder von

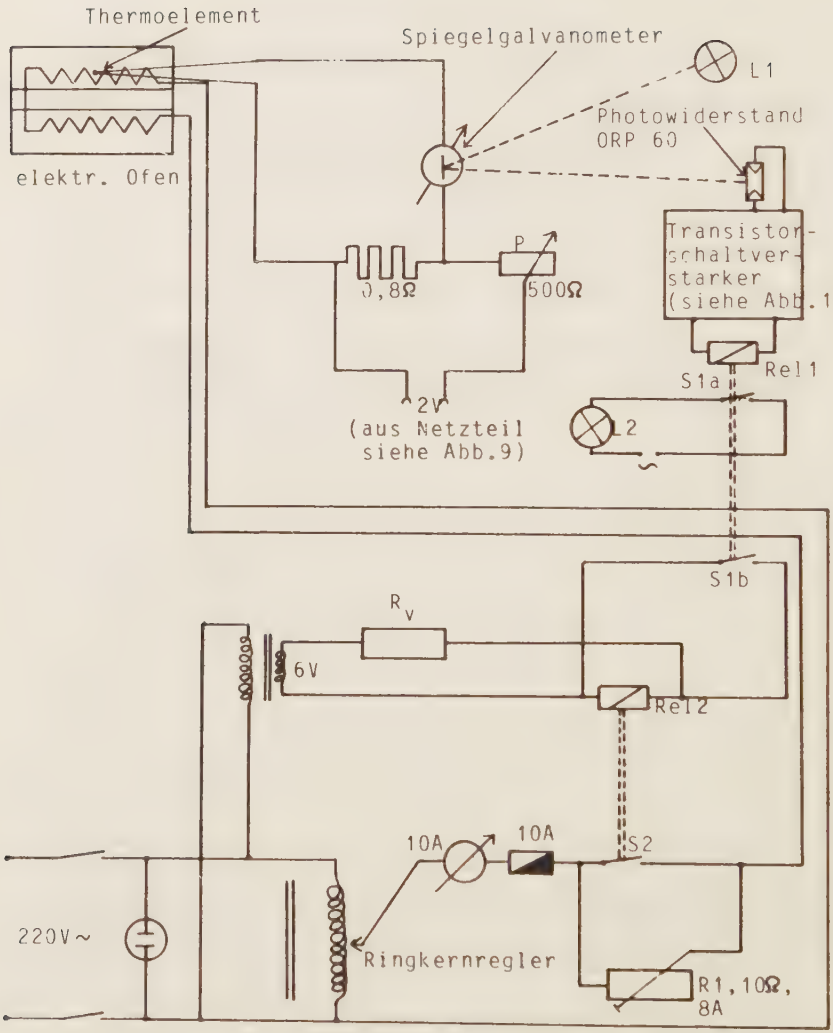


ABBILDUNG 8: SCHALTUNG ZUR REGELUNG DER OFENTEMPERATUR

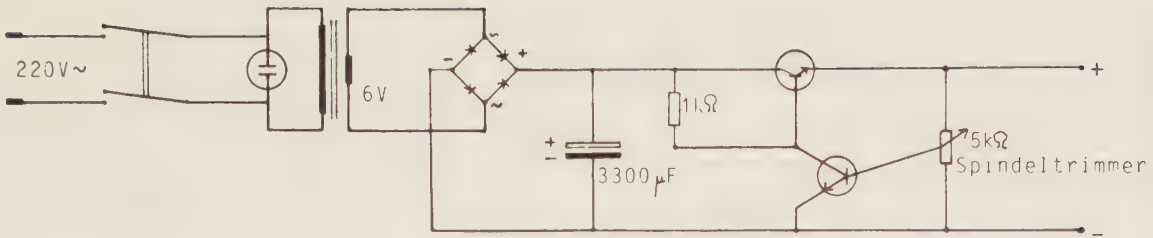


ABBILDUNG 9: SCHALTPLAN DES NETZTEILS MIT STABILISIERTER AUSGANGSSPANNUNG

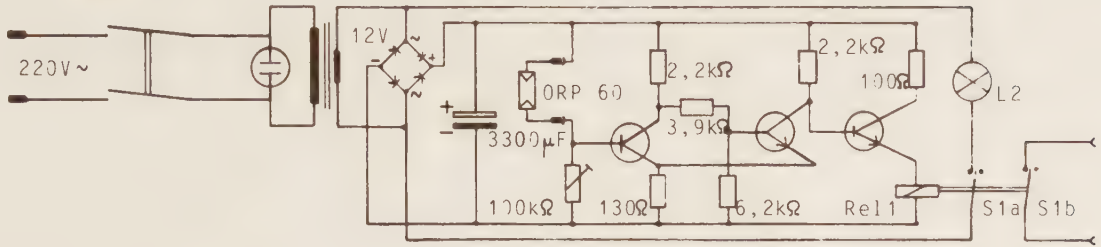


ABBILDUNG 10: SCHALTPLAN DES TRANSISTORSCHALTVERSTÄRKERS

dem Photowiderstand abgelenkt und R1 in den Heizstromkreis geschaltet. Die Differenz zwischen dem höheren und dem niedrigeren Heizstrom betrug bei der verwendeten Einstellung von R1 etwa 0,5 A. Diese Regelung ist so genau, daß über das Thermoelement, das im Inneren des Reaktionsrohres angebracht ist, keine Temperaturschwankung registriert wird.

6. MATHEMATISCHES AUSWERTEVERFAHREN

6.1. BERECHNUNG DER K_p- WERTE

Zur Berechnung der K_p- Werte der einzelnen Gasanalysen wurden folgende Gleichungen verwendet:

Gasvolumen des Trägergases:

$$V_{N_2 \text{ bzw. } H_2} = \frac{\text{ml } H_2O \cdot p_{red} \cdot T_{Th}}{p_{Luft} \cdot T_{H_2O}} \quad \text{(ml)} \qquad \text{(I)}$$

Gasvolumen von HBr:

$$V_{HBr} = \frac{K_{HBr} \cdot \text{mg HBr} \cdot T_{Th}}{p_{Luft}} \quad \text{(ml)} \qquad \text{(II)}$$

Gasvolumen von H_2O:

$$V_{H_2O} = \frac{K_{H_2O} \cdot \text{mg } H_2O \cdot T_{Th}}{p_{Luft}} \quad \text{(ml)} \qquad \text{(III)}$$

dabei sind:

$\text{ml } H_2O$ = aufgefangene Menge H_2O aus der Mariotte'schen Flasche in ml

p_{red} = $p_{Luft} - p_{H_2O} - p_{hydr.}$ (Torr)

p_{Luft} = korrigierter Luftdruck in Torr (Barometerkorrektur nach (23))

p_{H_2O} = Wasserdampfpartialdruck in der Mariotte'schen Flasche in Torr

$p_{hydr.}$ = hydrostatischer Druck in der Mariotte'schen Flasche in Torr

T_{Th} = Thermostatentemperatur in K

T_{H_2O} = Wassertemperatur in der Mariotte'schen Flasche in K

mg HBr = adsorbierte Menge HBr in mg

$$K_{HBr} = \frac{22,415 \cdot 760}{80,912 \cdot 273,16} = 0,7708 \quad \left(\frac{ml \cdot Torr}{mg \cdot K} \right)$$

$mg\ H_2O$ = adsorbierte Menge H_2O in mg

$$K_{H_2O} = \frac{22,415 \cdot 760}{18,016 \cdot 273,16} = 3,4616 \quad \left(\frac{ml \cdot Torr}{mg \cdot K} \right)$$

Daraus ergibt sich das Gesamtvolumen des Gasgemisches zu:

$$V_{ges} = V_{N_2 bzw. H_2} + V_{HBr} + V_{H_2O} \quad (ml) \quad (IV)$$

Für die Partialdrucke von HBr und H_2O ergeben sich folgende Gleichungen:

$$p_{HBr} = \frac{V_{HBr} \cdot p_{Luft}}{V_{ges}} \quad (Torr) \quad (V)$$

$$p_{H_2O} = \frac{V_{H_2O} \cdot p_{Luft}}{V_{ges}} \quad (Torr) \quad (VI)$$

Daraus ergibt sich der K_p- Wert des analysierten Gasgemisches zu:

$$K_p = \frac{p_{HBr}^2}{p_{H_2O} \cdot 760} \quad (atm) \quad (VII)$$

Der Faktor 760 im Nenner von Gleichung (VII) wird durch die Umrechnung von Torr in atm erforderlich. Für diese Berechnungen wurde ein Programm für den programmierbaren Taschenrechner TI - 58 erstellt. Die Berechnung der K_p - Werte mit diesem Programm geschieht auf folgende Weise:

1. man gibt folgende Programmschritte ein:

LRN	RCL 01	RCL 07
2nd Lbl A	÷	x
2nd Fix 4	RCL 02	0,7708
RCL 02	x	÷
-	RCL 09	RCL 02
RCL 03	x	x
-	RCL 05	RCL 05
RCL 04	÷	=
=	RCL 06	STO 11 (= V_{HBr})
STO 09 (= p_{red})	=	
	STO 10 (= V_{N_2})	

RCL 08
x
3,4616
÷
RCL 02
x
RCL 05
=
STO 12 (= V_{H_2O})
RCL 10
+
RCL 11
+
RCL 12
=
STO 13 (= V_{ges})

RCL 12
x
RCL 02
÷
RCL 13
=
STO 14 (= p_{H_2O})
RCL 11
x
RCL 02
÷
RCL 13
=
STO 15 (= p_{HBr})

RCL 15
x^2
÷
RCL 14
÷
760
= (= K_p)
R/S
LRN

2. Die Variablen einer Analyse werden nach folgendem Schlüssel in die Speicher des Rechners eingegeben:

STO 01	= ml H_2O	STO 05	= T_{Th}
STO 02	= p_{korr}	STO 06	= T_{H_2O}
STO 03	= p_{H_2O}	STO 07	= mg HBr
STO 04	= $p_{hydr.}$	STO 08	= mg H_2O

3. Nach Ablauf des Programms erscheint der K_p- Wert in der Anzeige des Rechners. Die Zwischenergebnisse können aus den Speichern 09 - 15 abgerufen werden.

6.2. BERECHNUNG DER THERMODYNAMISCHEN DATEN

Aus den Werten für K_{max} und K_{min} bildet man den Mittelwert $\overline{K}_p = (K_{max} + K_{min})/2$. $\overline{K}_p$ ist die experimentell ermittelte Gleichgewichtskonstante der untersuchten Reaktion bei der eingestellten Temperatur. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG_T^o läßt sich daraus nach folgender Gleichung berechnen:

$$\Delta G_T^o = - R \cdot T \cdot \ln \overline{K}_p \qquad \text{(VIII)}$$

Die nach Gleichung (VIII) errechneten Werte sind in den entsprechenden Tabellen unter ΔG_{gem} aufgeführt. Die Temperaturabhängigkeit von ΔG_T^o läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_o + \int_o^T \Delta c_p \, dT - T \cdot \int_o^T \Delta c_p / T \, dT \qquad \text{(IX)}$$

Δc_p der Reaktion $MBr_3(f) + H_2O(g) \rightleftharpoons MOBr(f) + 2\,HBr(g)$ erhält man aus den Molwärmen der beteiligten Verbindungen. Dabei wurden die Molwärmen der beteiligten Feststoffe (MBr_3 und MOBr) nach dem Additionsprinzip berechnet (24). Für die Molwärmen von HBr und H_2O wurden folgende Gleichungen verwendet:

$$\Delta c_{p(HBr(g))} = 26{,}82 + 5{,}19 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0{,}63 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} \quad (J/Mol \cdot K) \quad (25)$$

$$\Delta c_{p(H_2O(g))} = 30{,}54 + 10{,}29 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (J/Mol \cdot K) \quad (25)$$

Damit ergibt sich Δc_p obiger Gleichung zu:

$$\Delta c_p = - 13{,}72 + 0{,}09 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1{,}26 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2} \quad (J/Mol \cdot K) \quad (X)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (X) in Gleichung (IX) erhält man folgenden Ausdruck für ΔG_T^o:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_o + 3{,}16 \cdot 10^{-2} \cdot T \cdot \log T - 0{,}45 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 63/T + I \cdot T \quad \text{(kJ/Mol)} \quad \text{(XI)}$$

(ΔH_o = Enthalpie in kJ/Mol; I = Integrationskonstante in kJ/Mol · K)

Setzt man nun die nach Gleichung (VIII) berechneten Werte ΔG_{gem} einer Meßreihe in Gleichung (XI) ein, so erhält man für jeden Meßpunkt eine Gleichung mit zwei Unbekannten (ΔH_o und I). Durch Kombination von je zwei dieser Gleichungen lassen sich ΔH_o und I bestimmen. Im Rahmen des Auswerteverfahrens werden ΔH_o und I für sämtliche Kombinationen von je zwei Meßpunkten einer Meßreihe ermittelt. Die Mittelwerte daraus ergeben dann die entgültigen Werte für ΔH_o und I. Durch Einsetzen dieser Mittelwerte in Gleichung (XI) erhält man ΔG_{ber}. Die Differenz zwischen ΔG_{gem} und ΔG_{ber} ergibt die Abweichung eines Meßpunktes von der ermittelten Hydrolysegeraden. Die durchschnittliche prozentuale Abweichung aller Meßpunkte einer Reihe geht als Fehler der Wärmetönung der Reaktion in die Berechnung der Bildungswärme des Oxidbromids ein.

Die Änderung der Reaktionsenthalpie mit der Temperatur ΔH_T ergibt sich nach:

$$\Delta H_T = \Delta H_o + \int_o^T \Delta c_p \, dT \quad \text{(XII)}$$

zu:

$$\Delta H_T = \Delta H_o - 1{,}37 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0{,}45 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 126/T \quad \text{(kJ/Mol)} \quad \text{(XIII)}$$

Aus ΔH_T und ΔG_T^o läßt sich die Entropieänderung ΔS_T berechnen:

$$\Delta S_T = (\Delta H_T - \Delta G_T^o)/T \qquad (kJ/Mol \cdot K) \quad (XIV)$$

Die Bildungswärme des Oxidbromids erhält man aus der Wärmetönung der Hydrolysereaktion und den Bildungswärmen der anderen an der Reaktion beteiligten Verbindungen nach:

$$\Delta H_{f298}^o(MOBr) = \Delta H_{f298}^o(MBr_3) + \Delta H_{f298}^o(H_2O) - 2 \cdot \Delta H_{f298}^o(HBr) + \Delta H_{298} \quad (kJ/Mol) \quad (XV)$$

Für die Berechnungen wurden folgende Daten benutzt:

R	=	8,341	(J/Mol · K)	(26)
$\Delta H_f^o(H_2O)$	= -	241,814 ± 0,042	(kJ/Mol)	(27)
$\Delta H_f^o(HBr)$	= -	36,38 ± 0,17	(kJ/Mol)	(27)
$\Delta H_f^o(NdBr_3)$	= -	873,2 ± 1,7	(kJ/Mol)	(28)
$\Delta H_f^o(PrBr_3)$	= -	891,4 ± 1,7	(kJ/Mol)	(28)
$\Delta H_f^o(GdBr_3)$	= -	828,8 ± 2,4	(kJ/Mol)	(28)
$\Delta H_f^o(AmBr_3)$	= -	811 ± 6	(kJ/Mol)	(29)
$\Delta H_f^o(PuBr_3)$	= -	793,3 ± 1,9	(kJ/Mol)	(30)

Der Einfluß des Meßfehlers auf die thermodynamischen Daten liegt in der Größenordnung der durchschnittlichen prozentualen Abweichung einzelner Meßpunkte von der errechneten ΔG_T^o - Funktion d.h. bei etwa 0,5 Prozent. Die größeren Abweichungen einzelner Punkte resultieren aus Schwierigkeiten die, auf Grund von oft sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeiten, bei der Bestimmung von K_{min} und K_{max} auftraten. Ausserdem muß die Gleichgewichtskon-

stante der Reaktion nicht immer genau in der Mitte zwischen K_{max} und K_{min} liegen.

Für die Berechnung von I, ΔH_o, ΔG_{gem}, ΔG_{ber} und der Differenz $\Delta G_{gem} - \Delta G_{ber}$ wurde im Rahmen der Auswertung von Chloriddaten von H. Hauske ein Programm für den programmierbaren Taschenrechner TI - 59 ausgearbeitet (31). Dieses Programm wurde nach der Anpassung an die unterschiedlichen thermodynamischen Gleichungen für Bromidsysteme in dieser Arbeit verwendet und auf einer Magnetkarte gespeichert. Mit diesem Programm kann eine Meßreihe mit acht Meßpunkten ausgewertet werden. Da bei allen vermessenen Elementen mehr als acht Meßpunkte vorlagen, wurden jeweils acht Punkte ausgewählt. Aus diesen wurde die Hydrolysegerade berechnet. Für die restlichen Punkte wurden dann nach Gleichung (XI) die Werte ΔG_{ber} bestimmt. Danach wurde die durchschnittliche Abweichung aller Meßpunkte von der Geraden berechnet.

Bei den Berechnungen mit diesem Programm wurde der Taschenrechner TI - 59 immer in Verbindung mit einem Drukker eingesetzt*). Unter dieser Bedingung läuft die Berechnung der thermodynamischen Daten mit dem Rechenprogramm wie folgt ab:

1. Magnetkarte einlesen (Seite 1 und 2); Speicher löschen.

---

*) Beide Geräte: Privateigentum von T. Lehmann

2. T_1 - T_8 in STO 11 - STO 18 und $\overline{K}_{p1}$ - $\overline{K}_{p8}$ in STO 21- - STO 28 eingeben
3. Programmstart mit Rechenbefehl: LBL A; ΔG_1 - $\Delta G_8(\dot{g}em)$ können aus STO 21 - STO 28 abgerufen werden.
4. LBL B: in der Anzeige erscheint der in STO 07 gespeicherte Wert von I.
5. LBL B': in der Anzeige erscheint der in STO 09 gespeicherte Wert von ΔH_o.
6. LBL E': aus STO 31 - 38 können die Werte von ΔG_1 - - ΔG_8(ber) und aus STO 41 - 48 die Differenzen ΔG_{gem} - ΔG_{ber} abgerufen werden.

Damit ist die Berechnung mit dem Programm beendet. Bei Verwendung des Druckers kann man die Speicherinhalte nun ausdrucken lassen.

Der Drucker bietet die Möglichkeit, das Programm nach dem Einlesen der Magnetkarte auflisten zu lassen. Diese Auflistung ist auf den nächsten beiden Seiten dargestellt.

000	76	LBL	057	01	1	114	01	01
001	11	A	058	28	LOG	115	54	)
002	01	1	059	65	x	116	95	=
003	01	1	060	73	RC*	117	44	SUM
004	42	STO	061	01	01	118	00	00
005	01	01	062	75	-	119	69	OP
006	01	1	063	73	RC*	120	26	26
007	02	2	064	02	02	121	43	RCL
008	42	STO	065	28	LOG	122	06	06
009	02	02	066	65	x	123	67	EQ
010	02	2	067	73	RC*	124	15	E
011	02	1	068	02	02	125	43	RCL
012	42	STO	069	54	)	126	04	04
013	03	03	070	75	-	127	22	INV
014	02	2	071	00	0	128	77	GE
015	02	2	072	93	.	129	13	C
016	42	STO	073	04	4	130	61	GTO
017	04	04	074	05	5	131	14	D
018	05	5	075	52	EE	132	76	LBL
019	42	STO	076	07	7	133	13	C
020	05	05	077	94	+/-	134	69	OP
021	02	2	078	65	x	135	22	22
022	09	9	079	53	(	136	69	OP
023	32	X:T	080	73	RC*	137	24	24
024	00	0	081	01	01	138	61	GTO
025	42	STO	082	33	X^2	139	12	B
026	00	00	083	75	-	140	76	LBL
027	00	0	084	73	RC*	141	14	D
028	42	STO	085	02	02	142	69	OP
029	06	06	086	33	X^2	143	21	21
030	71	SBR	087	54	)	144	69	OP
031	16	A'	088	75	-	145	23	23
032	01	1	089	06	6	146	43	RCL
033	01	1	090	03	3	147	05	05
034	42	STO	091	65	x	148	22	INV
035	01	01	092	53	(	149	44	SUM
036	02	2	093	73	RC*	150	02	02
037	01	1	094	01	01	151	22	INV
038	42	STO	095	35	1/X	152	44	SUM
039	03	03	096	75	-	153	04	04
040	02	2	097	73	RC*	154	69	OP
041	08	8	098	02	02	155	35	35
042	32	X:T	099	35	1/X	156	61	GTO
043	91	R/S	100	54	)	157	12	B
044	76	LBL	101	75	-	158	76	LBL
045	12	B	102	73	RC*	159	15	E
046	53	(	103	03	03	160	43	RCL
047	03	3	104	85	+	161	00	00
048	93	.	105	73	RC*	162	55	÷
049	01	1	106	04	04	163	02	2
050	06	6	107	54	)	164	08	8
051	52	EE	108	55	÷	165	95	=
052	02	2	109	53	(	166	42	STO
053	94	+/-	110	73	RC*	167	07	07
054	65	x	111	02	02	168	91	R/S
055	53	(	112	75	-	169	76	LBL
056	73	RC*	113	73	RC*	170	16	A'

171	73	RC*
172	03	3
173	23	LNX
174	65	x
175	73	RC*
176	01	01
177	75	x
178	08	8
179	93	.
180	03	3
181	01	1
182	04	4
183	03	3
184	02	2
185	55	÷
186	01	1
187	00	0
188	00	0
189	00	0
190	54	)
191	94	+/-
192	72	ST*
193	03	03
194	69	OP
195	21	21
196	69	OP
197	23	23
198	43	RCL
199	03	03
200	22	INV
201	77	GE
202	16	A'
203	92	RTN
204	76	LBL
205	17	B'
206	01	1
207	01	1
208	42	STO
209	01	01
210	02	2
211	01	1
212	42	STO
213	03	03
214	76	LBL
215	38	SIN
216	73	RC*
217	03	03
218	75	-
219	71	SBR
220	19	D'
221	95	=
222	44	SUM
223	08	08
224	43	RCL
225	03	03
226	67	EQ
227	18	C'
228	69	OP
229	21	21
230	69	OP
231	23	23
232	61	GTO
233	38	SIN
234	76	LBL
235	18	C'
236	43	RCL
237	08	08
238	55	÷
239	08	8
240	54	)
241	42	STO
242	09	09
243	91	R/S
244	76	LBL
245	19	D'
246	53	(
247	03	3
248	93	.
249	01	1
250	06	6
251	52	EE
252	02	2
253	94	+/-
254	65	x
255	53	(
256	73	RC*
257	01	01
258	28	LOG
259	54	)
260	65	x
261	73	RC*
262	01	01
263	75	-
264	00	0
265	93	.
266	04	4
267	05	5
268	52	EE
269	07	7
270	94	+/-
271	65	x
272	53	(
273	73	RC*
274	01	01
275	33	X^2
276	54	)
277	75	-
278	06	6
279	03	3
280	55	÷
281	73	RC*
282	01	01
283	85	+
284	43	RCL
285	07	07
286	65	x
287	73	RC*
288	01	01
289	54	)
290	92	RTN
291	76	LBL
292	10	E'
293	01	1
294	01	1
295	42	STO
296	01	01
297	02	2
298	01	1
299	42	STO
300	02	02
301	03	3
302	01	1
303	42	STO
304	03	03
305	04	4
306	01	1
307	42	STO
308	04	04
309	76	LBL
310	33	X^2
311	43	RCL
312	09	09
313	85	+
314	71	SBR
315	19	D'
316	95	=
317	72	ST*
318	03	03
319	75	-
320	73	RC*
321	02	02
322	95	=
323	72	ST*
324	04	04
325	43	RCL
326	02	02
327	67	EQ
328	91	R/S
329	69	OP
330	21	21
331	69	OP
332	22	22
333	69	OP
334	23	23
335	69	OP
336	24	24
337	61	GTO
338	33	X^2

7. ARBEITEN AN LANTHANIDEN

7.1. ARBEITEN AN NEODYM

7.1.1. Darstellung von $NdBr_3$ und NdOBr

Um sicher zu gehen, daß bei der Messung der Dampfphasenhydrolyse wirklich das Gleichgewicht zwischen dem Tribromid und dem Oxidbromid vermessen wird, mußte vor Beginn der eigentlichen Hydrolysemessungen untersucht werden, ob unter den Bedingungen der Dampfphasenhydrolyse diese beiden Verbindungen vorliegen. Besonders bei der Hydrolyse des Tribromids bestanden Bedenken, daß die Reaktion nicht auf der Stufe des Oxidbromids stehen bleibt, sondern daß dieses zum Oxid weiter reagiert.

Die zur Darstellung der Lanthanidentribromide und -oxidbromide verwendete Apparatur ist in Abbildung 11 dargestellt. Der Aufbau dieser Apparatur erfolgte im Wesentlichen nach den Angaben von V. Wishnevsky (12).

Als Ausgangssubstanz für diese Versuche diente Neodymoxalat, das durch Fällung mit Oxalsäure aus neutraler Lösung dargestellt wurde. Das Oxalat wurde im trockenen Stickstoffstrom 60 min auf 600°C erhitzt. Dabei erfolgte der Abbau zum Oxid. Dieses wurde bei der gleichen Temperatur 60 min mit HBr behandelt um es in das Tribromid zu überführen. Dieses Reaktionsprodukt wurde dann ebenfalls bei 600°C 2 h mit einem N_2/H_2O - Gasgemisch behandelt.

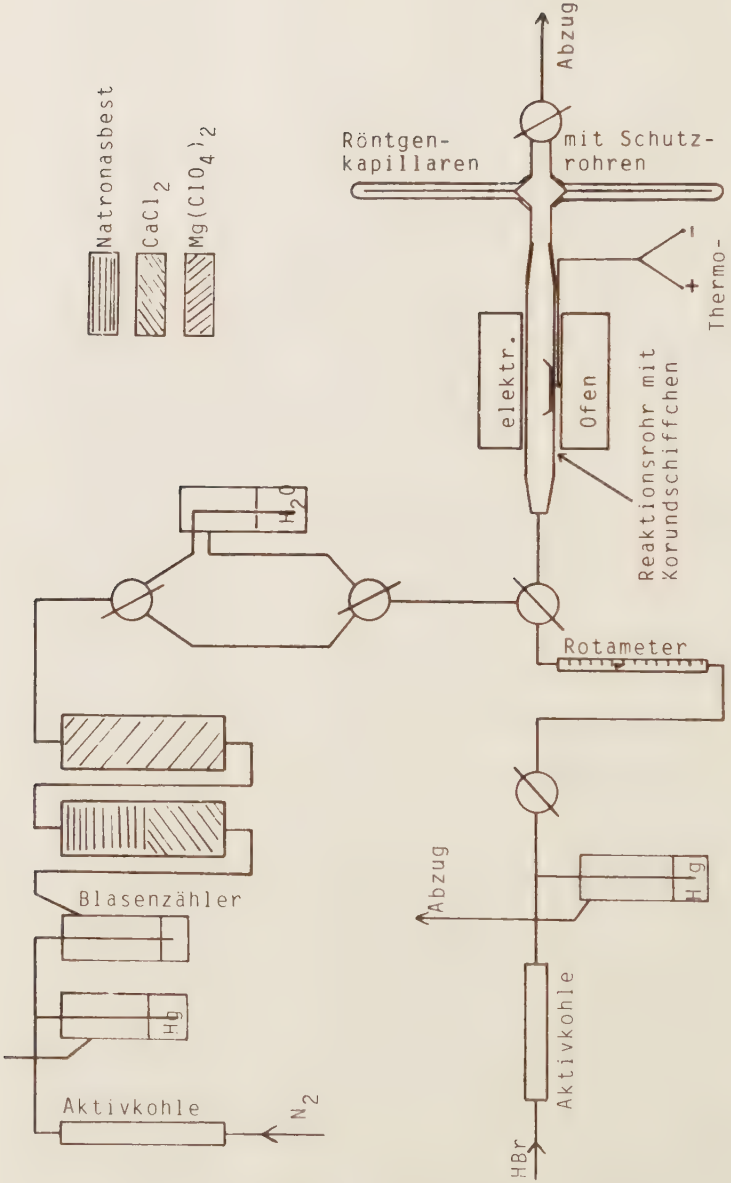


ABBILDUNG 11: APPARATUR ZUR DARSTELLUNG DER LANTHANIDENTRIBROMIDE UND -OXIDBROMIDE

Von den drei Reaktionsprodukten wurden Proben entnommen die in einer Debye - Scherrer - Kamera unter Verwendung von $Cu_{K\alpha}$- Strahlung röntgenographisch untersucht wurden. In Abbildung 12 sind die Strichdiagramme dieser Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden Daten der ASTM - Kartei graphisch dargestellt. Die Intensitäten der Linien wurden visuell abgeschätzt. Dies gilt auch für alle weiteren, im Verlauf dieser Arbeit dargestellten Strichdiagramme. Da in der Kartei keine Karte von $NdBr_3$ vorlag, wurde das Strichdiagramm dieses Reaktionsproduktes mit dem Strichdiagramm von $PuBr_3$ (ASTM 6 - 0470) verglichen. $PuBr_3$ wurde als Vergleichssubstanz gewählt, da es die gleiche Kristallstruktur, sowie annähernd die gleichen Gitterkonstanten wie $NdBr_3$ besitzt (32), (33). Der Vergleich der Strichdiagramme ergab, daß in allen Fällen die gewünschten Verbindungen vorlagen. Das Diagramm von NdOBr enthält keine Oxidlinien.

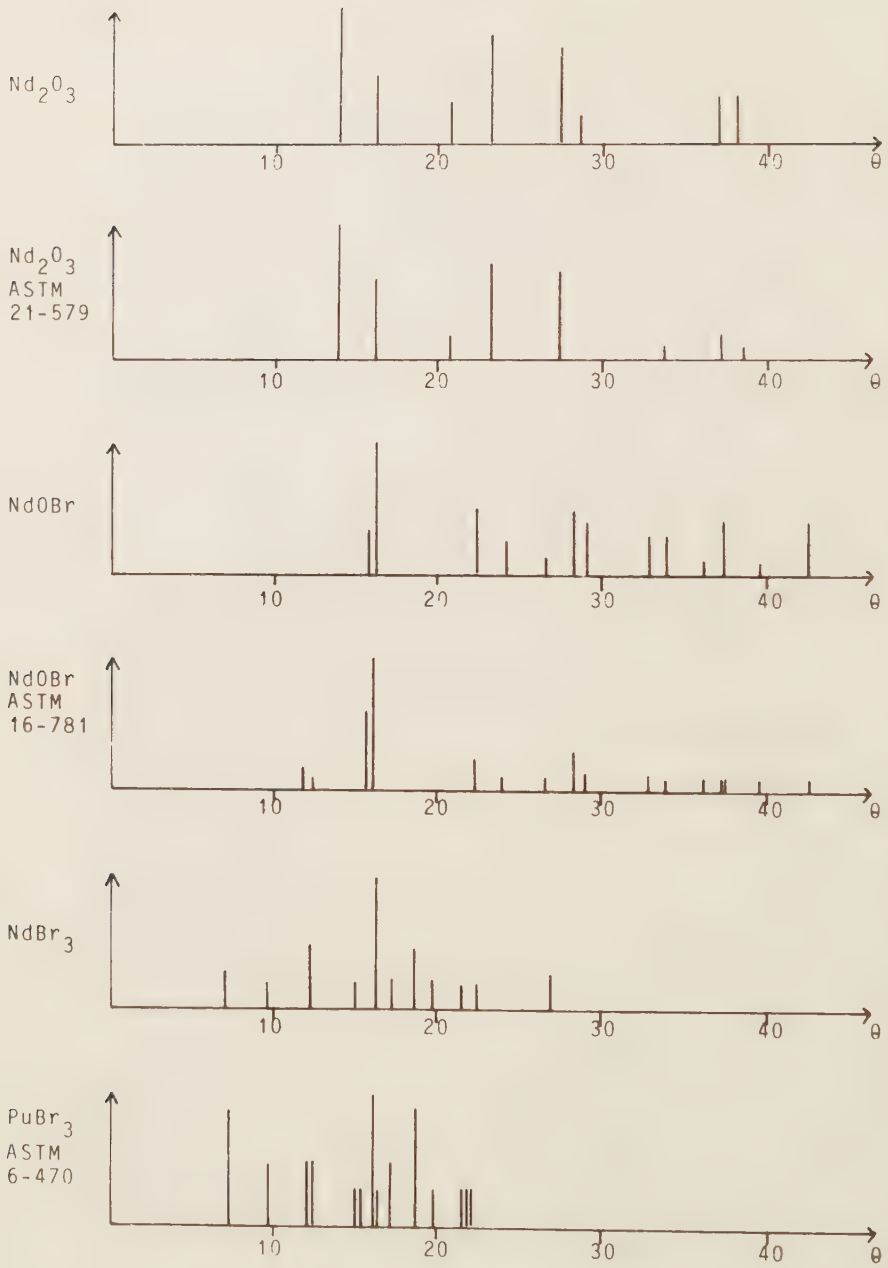


ABBILDUNG 12: STRICHDIAGRAMMVERGLEICHE DER NEODYMVERBINDUNGE

7.1.2. Die Dampfphasenhydrolyse von $NdBr_3$

Für die eigentlichen Hydrolysemessungen wurde das käufliche Nd_2O_3 eingesetzt (Hersteller: Research Chem.Inc., Burbank, California (USA) Reinheit: 99,9 %), da es sich als ausreichend reaktionsfreudig erwies. Für jeden Hydrolyseversuch wurden ca. 3 mg des Oxids auf das Platinschälchen der Salvioniwaage gebracht. Der Ablauf einer Messung erfolgte nach dem in Abschnitt 4 beschriebenen Schema. Auf Grund der hohen Reaktivität konnten bei höheren Reaktionstemperaturen zwei Messungen mit einer Probe durchgeführt werden, bevor sich eine merkliche Verlangsamung der Reaktionen einstellte. Bei Temperaturen unterhalb 550°C mußte jedoch auch bei diesem Element nach jedem Versuch die Probe gewechselt werden, da schon wegen der niedrigeren Temperaturen weit geringere Reaktionsgeschwindigkeiten registriert wurden. Die Eingrenzung der Gleichgewichtskonstanten mittels K_{max} und K_{min} gelang über den gesamten Temperaturbereich mit ausreichender Genauigkeit.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt und in Abbildung 13 im Vergleich zu den Werten für $NdCl_3$ nach H. Hauske (18) graphisch dargestellt.

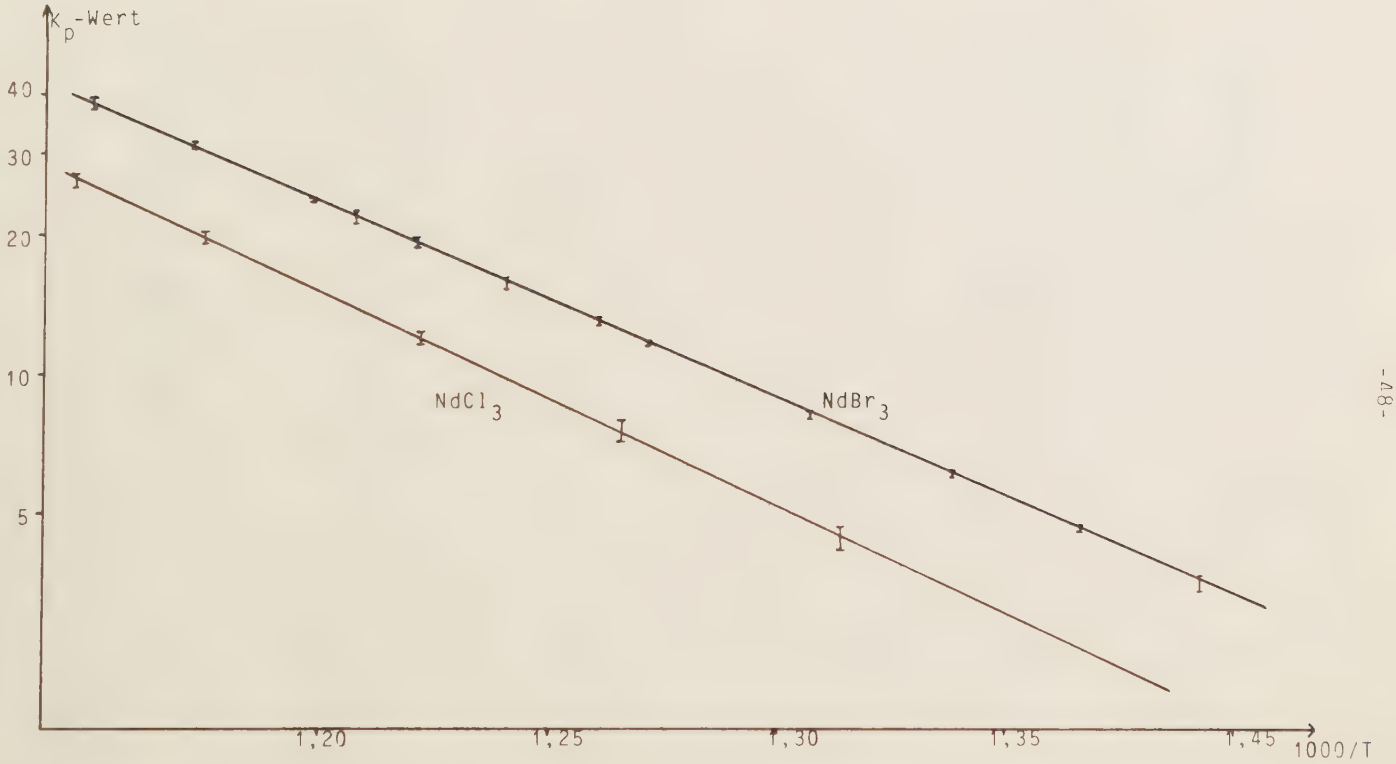


ABBILDUNG 13: HYDROLYSEGERADE VON NEODYMTRIBROMID IM VERGLEICH ZU NEODYMTRICHLORID

TABELLE 4:

Ergebnisse der Dampfphasenhydrolyse von $NdBr_3$

T (K)	1000/T	p_{H_2O}	p_{HBr}	K_{max}	K_{min}
869,0	1,151	2,120	252,8	39,67	
		2,054	241,5		37,36
853,0	1,172	2,188	230,1	31,80	
		2,155	224,3		30,71
834,5	1,198	2,446	210,8	23,90	
		2,417	202,3		23,84
828,0	1,208	2,319	199,3	22,55	
		2,322	193,2		21,16
819,0	1,221	2,526	194,3	19,66	
		2,653	193,3		18,62
806,0	1,241	2,440	173,0	16,14	
		2,601	172,6		15,07
793,0	1,261	2,503	158,5	13,20	
		2,575	156,8		12,57
786,5	1,271	2,592	152,4	11,78	
		2,598	151,1		11,56
765,0	1,307	2,747	131,4	8,266	
		2,785	129,5		7,927
747,0	1,339	2,930	117,0	6,148	
		2,888	113,7		5,888
732,0	1,366	3,010	103,5	4,685	
		3,037	102,9		4,589
718,0	1,397	2,663	85,94	3,650	
		2,645	82,20		3,361

7.1.3. Thermodynamische Daten für die Hydrolyse von $NdBr_3$

Die Meßergebnisse wurden nach dem in Abschnitt 6.2. geschilderten Verfahren ausgewertet. Danach ergeben sich folgende Hydrolysedaten:

TABELLE 5:

Hydrolysedaten für die Dampfphasenhydrolyse von $NdBr_3$

T (K)	$\overline{K}_p$	ΔG_{gem} (kJ/Mol)	ΔG_{ber} (kJ/Mol)	Diff.
869,0	38,51	- 26,38	- 26,30	+ 0,08
853,0	31,28	- 24,42	- 24,29	+ 0,13
834,5	23,87	- 22,01	- 22,04	- 0,03
828,0	21,86	- 21,24	- 21,19	+ 0,05
818,0	19,14	- 20,10	- 20,12	- 0,02
806,0	15,60	- 18,52	- 18,46	+ 0,06
793,0	12,88	- 16,85	- 16,89	- 0,04
786,5	11,67	- 16,07	- 16,08	- 0,01
765,0	8,096	- 13,30	- 13,36	- 0,06
747,0	6,018	- 11,15	- 11,15	0,00
732,0	4,637	- 9,336	- 9,269	+ 0,07
718,0	3,505	- 7,487	- 7,510	- 0,02

Die durchschnittliche Abweichung aller Meßpunkte von der berechneten Kurve beträgt 0,28 %.

Aus diesen Hydrolysedaten ergeben sich folgende thermodynamischen Daten:

TABELLE 6:

Thermodynamische Daten für die Hydrolyse von $NdBr_3$

	ΔH_o = 92,81	kJ/Mol	
	I = - 229,8	J/Mol · K	
ΔG^o_{785} = - 15,88	kJ/Mol	ΔG^o_{298} = 47,42	kJ/Mol
ΔH_{785} = 81,93	kJ/Mol	ΔH_{298} = 88,31	kJ/Mol
ΔS_{785} = 0,125	kJ/Mol·K	ΔS_{298} = 0,137	kJ/Mol·K
$\Delta H^o_{f298}(NdOBr)$ = - 953,9 ± 2,7	kJ/Mol		

Bei der Angabe der Bildungswärme von $NdBr_3$ wurde die durchschnittliche prozentuale Abweichung aller Meßpunkte von der errechneten Geraden als Fehlergrenze eingesetzt. Dies gilt auch für die Angaben der Bildungswärmen von PrOBr, GdOBr und PuOBr. Lediglich bei der Bildungswärme von ^{241}AmOBr mußte ein größerer Fehler angegeben werden, der aus den Literaturangaben für die Bildungswärme von $AmBr_3$ stammt.

7.2. ARBEITEN AN GADOLINIUM

7.2.1. Darstellung von $GdBr_3$ und GdOBr

Diese Verbindungen wurden ebenfalls in der in Abschnitt 7.1.1. beschriebenen Apparatur dargestellt. Wie bei den Neodymverbindungen wurde folgendes Reaktionsschema gewählt:

$$\text{Oxalat} \xrightarrow[600^{\circ}C]{60\ min} Gd_2O_3 \xrightarrow[60min,600^{\circ}C]{HBr} GdBr_3 \xrightarrow[2h,600^{\circ}C]{N_2/H_2O} GdOBr$$

Zur Identifizierung wurden die Reaktionsprodukte geröntgt und die Strichdiagramme der Röntgenaufnahmen mit den entsprechenden Angaben aus der ASTM - Kartei verglichen. Wie Abbildung 14 zeigt, sind in allen Fällen die gewünschten Verbindungen entstanden.

Danach wurden das Tribromid und das Oxidbromid noch unter den oben genannten Reaktionsbedingungen direkt aus dem käuflichen Oxid dargestellt (Herkunft: Auer - Remy K.G., Hamburg, Reinheit:99,9 %). Auch dabei entstanden die gewünschten Verbindungen.

7.2.2. Die Dampfphasenhydrolyse des $GdBr_3$

Für die Hydrolysemessungen wurde das käufliche Oxid eingesetzt.Für jeden Versuch wurden etwa 3 mg auf die Salvioniwaage gebracht. Die Probe wurde nach jedem Versuch gewechselt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 7 zusammen-

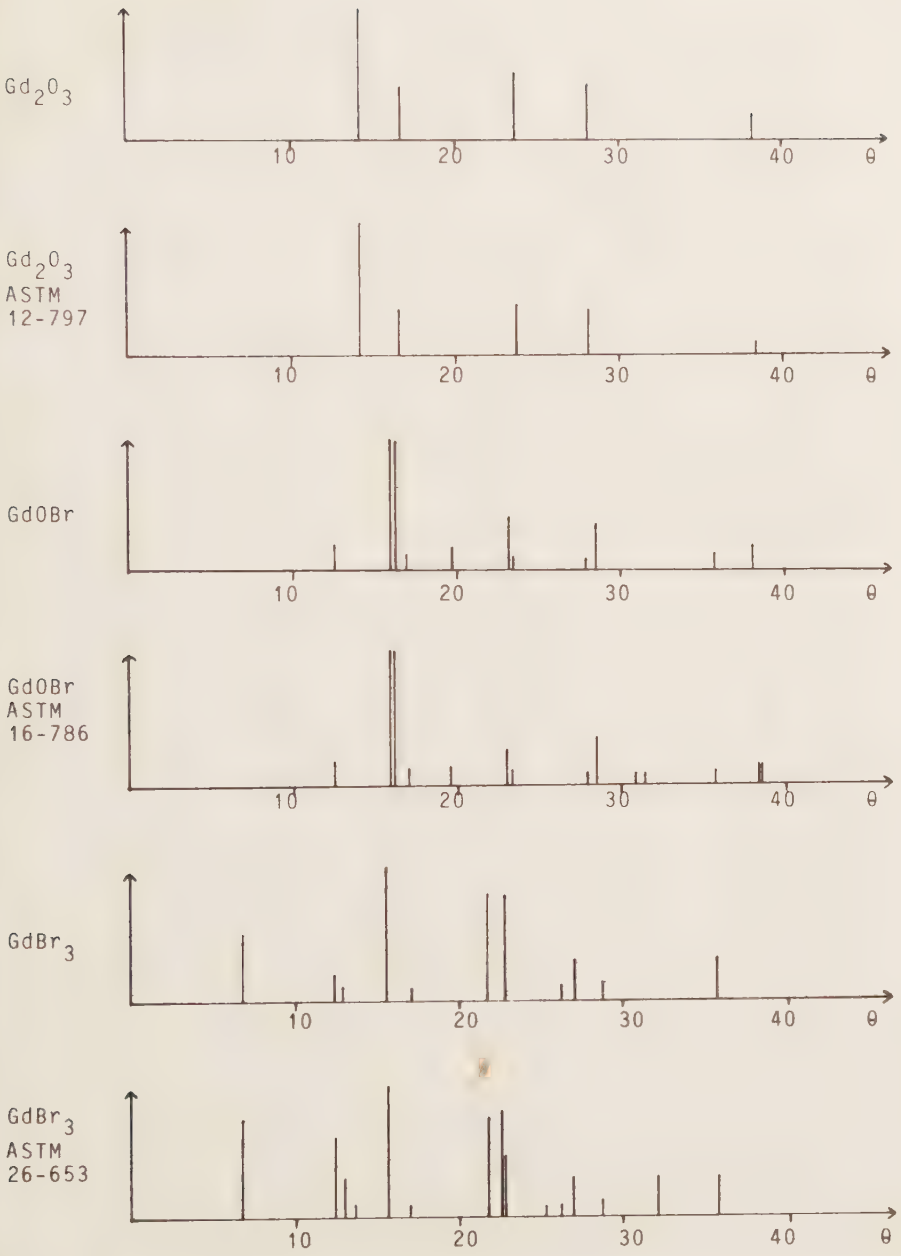


ABBILDUNG 14: STRICHDIAGRAMMVERGLEICHE DER GADOLINIUMVERBINDUNGEN

gefaßt und in Abbidung 15 im Vergleich zu den Werten für $GdCl_3$ nach C.W. Koch (6) graphisch dargestellt.

TABELLE 7:

Ergebnisse der Dampfphasenhydrolyse von $GdBr_3$

T (K)	1000/T	p_{H_2O}	p_{HBr}	K_{max}	K_{min}
888,0	1,126	1,688	447,2	155,9	
		1,674	418,3		137,6
864,5	1,157	1,808	409,7	122,2	
		1,828	400,6		115,5
849,5	1,177	1,752	383,2	110,3	
		1,724	366,9		102,7
838,0	1,193	1,794	367,7	99,19	
		1,792	355,7		92,89
824,5	1,213	1,771	336,7	84,25	
		1,686	325,3		83,47
816,5	1,225	1,900	335,6	78,02	
		1,904	328,1		74,41
804,5	1,243	1,830	319,2	73,26	
		2,012	314,2		64,56
791,5	1,263	1,958	301,7	61,16	
		1,955	297,1		59,41
776,5	1,288	2,068	288,5	52,95	
		2,065	278,6		49,46
752,0	1,330	2,070	254,1	41,04	
		2,093	247,5		38,50
730,0	1,370	2,149	227,9	31,80	
		2,127	221,9		30,45
712,0	1,404	2,244	207,7	25,29	
		2,233	203,7		24,46

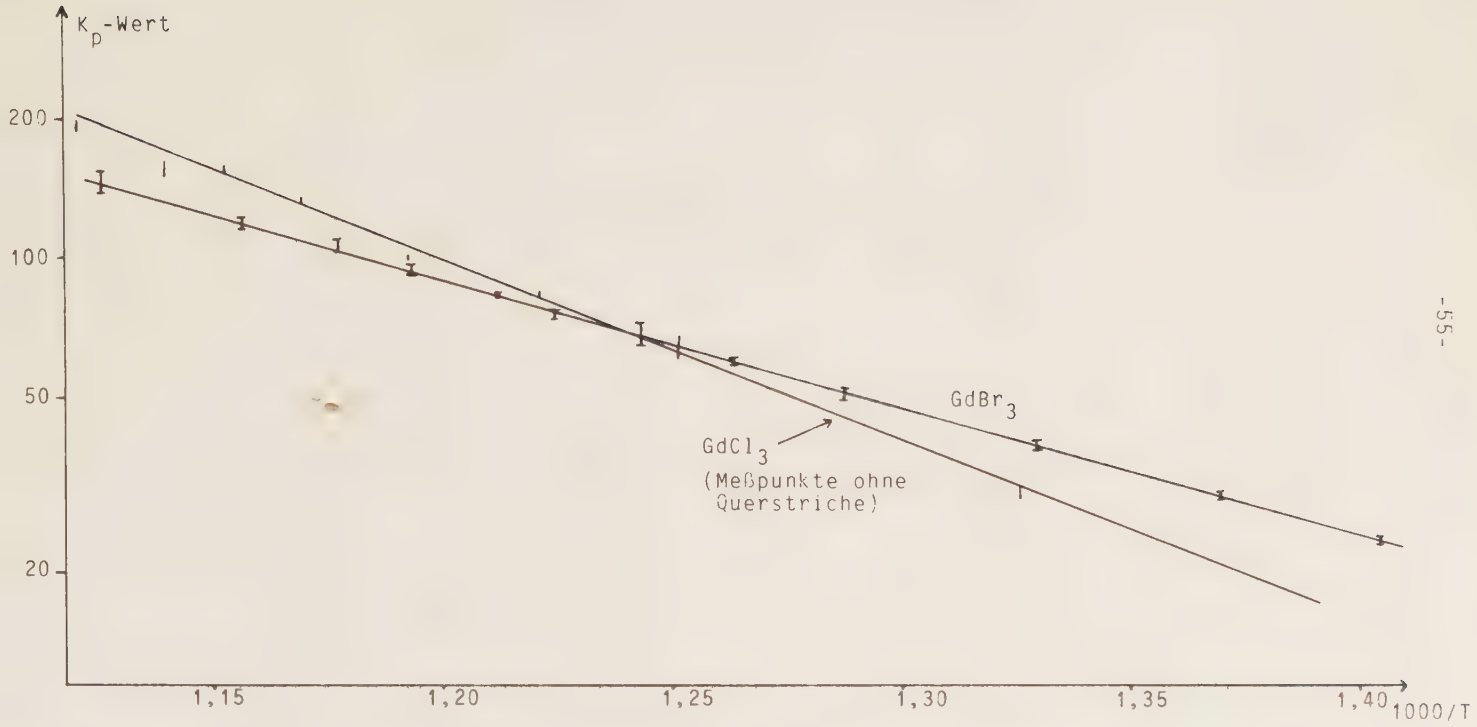


ABBILDUNG 15: HYDROLYSEGERADE VON GADOLINIUMTRIBROMID IM VERGLEICH ZU GADOLINIUMTRICHLORID

7.2.3. Thermodynamische Daten für die Hydrolyse von $GdBr_3$

Die sich aus den Meßergebnissen ergebenden Hydrolysedaten sind in Tabelle 8 und die daraus resultierenden thermodynamischen Daten in Tabelle 9 aufgeführt.

TABELLE 8:

Hydrolysedaten für die Dampfphasenhydrolyse von $GdBr_3$

T (K)	K_p	ΔG_{gem} (kJ/Mol)	ΔG_{ber} (kJ/Mol)	Diff.
888,0	146,7	- 36,83	- 36,69	+ 0,14
864,5	118,8	- 34,34	- 34,35	- 0,01
849,5	106,5	- 32,97	- 32,86	+ 0,11
838,0	95,70	- 31,78	- 31,71	+ 0,07
824,5	83,86	- 30,36	- 30,36	0,00
816,5	76,22	- 29,42	- 29,56	- 0,14
804,5	68,91	- 28,31	- 28,35	- 0,04
791,5	51,21	- 26,97	- 27,04	- 0,07
776,5	51,21	- 25,41	- 25,53	- 0,12
752,0	39,77	- 23,03	- 23,05	- 0,02
730,0	31,13	- 20,87	- 20,81	+ 0,06
712,0	24,88	- 19,03	- 18,98	+ 0,05

Die durchschnittliche Abweichung der einzelnen Meßpunkte von der errechneten Gerade beträgt 0,25 %.

TABELLE 9:

Thermodynamische Daten für die Hydrolyse von $GdBr_3$

ΔH_o = 63,67 kJ/Mol			
I = - 206,1 J/Mol · K			
ΔG^o_{785} = - 26,42	kJ/Mol	ΔG^o_{298} = 25,34	kJ/Mol
ΔH_{785} = 52,79	kJ/Mol	ΔH_{298} = 59,17	kJ/Mol
ΔS_{785} = 0,101	kJ/Mol·K	ΔS_{298} = 0,114	kJ/Mol·K
$\Delta H^o_{f298}(GdOBr)$ = - 938,6 $\pm$ 2,4 kJ/Mol			

7.3. ARBEITEN AN PRASEODYM

7.3.1. Darstellung von $PrBr_3$ und PrOBr

In einem ersten Versuch wurden $PrBr_3$ und PrOBr ebenfalls nach dem in Abschnitt 7.2.1. gezeigten Schema dargestellt. Als Ausgangssubstanz für die Oxalatdarstellung diente PrO_2 (Herkunft: Auer - Remy K.G., Hamburg; Reinheit:99,9%), also eine Verbindung in der das Praseodym in der vierwertigen Stufe vorliegt. Das Röntgendiagramm des Oxids, das aus dem Oxalatabbau gewonnen wurde, entsprach dem einer nichtstöchiometrischen Verbindung der Zusammensetzung $PrO_{1,83}$ (ASTM 14 - 341). Dennoch konnte man erwarten, daß bei der Bromierung das Tribromid entsteht, da kein

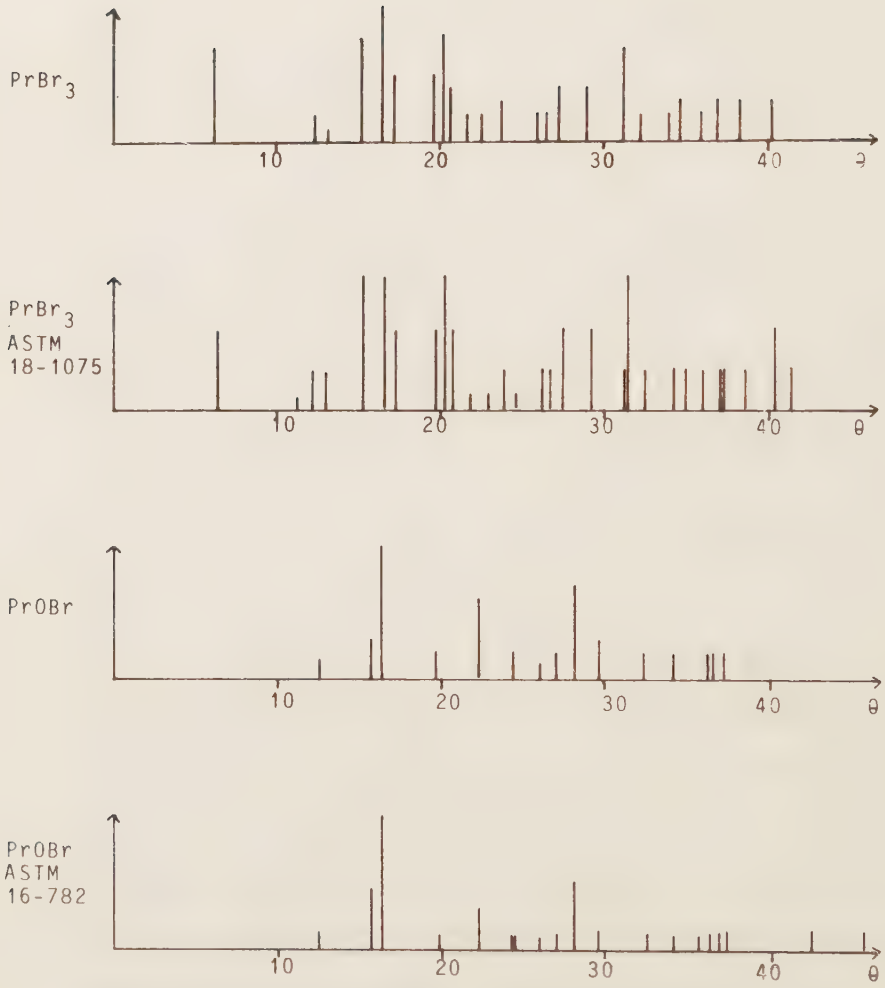


ABBILDUNG 16: STRICHDIAGRAMMVERGLEICHE DER PRASEODYMVERBINDUNGEN

stabiles vierwertiges Praseodymbromid bekannt ist. In Abbildung 16 sind die Strichdiagramme der dargestellten Verbindungen $PrBr_3$ und PrOBr im Vergleich zu den entsprechenden Literaturdaten aufgezeichnet.Der Vergleich zeigt, daß die gewünschten dreiwertigen Verbindungen vorlagen. Auf eine Darstellung der Strichdiagramme der Oxide wurde in diesem Fall verzichtet.

Im einem weiteren Versuch wurden das Tribromid und das Oxidbromid direkt aus dem käuflichen Oxid dargestellt. Auch dabei entstanden die gewünschten Verbindungen.

7.3.2. Die Dampfphasenhydrolyse von $PrBr_3$

Als Ausgangssubstanz für die Hydrolysemessungen wurden für jeden Versuch etwa 3 mg des käuflichen Oxids eingesetzt. Praseodym erwies sich als annähernd so reaktiv wie Neodym. Eine Verzögerung des Reaktionsablaufes durch die Reduktion von der vierwertigen in die dreiwertige Stufe konnte nicht beobachtet werden.

Die Ergebnisse der Hydrolysemessungen sind in Tabelle 10 zusammengefaßt und in Abbildung 17 im Vergleich zu den Werten für $PrCl_3$ nach C.W. Koch (6) graphisch dargestellt.

TABELLE 10:

Ergebnisse der Dampfphasenhydrolyse von $PrBr_3$

T (K)	1000/T	p_{H_2O}	p_{HBr}	K_{max}	K_{min}
878,0	1,139	2,221	217,3	27,98	
		2,302	216,6		26,82
861,0	1,161	2,285	194,6	21,80	
		2,377	192,8		20,58
852,5	1,173	2,285	186,1	19,95	
		2,419	184,1		18,43
840,0	1,190	2,477	174,9	16,25	
		2,521	171,8		15,41
820,0	1,219	2,558	152,7	12,00	
		2,620	150,7		11,40
814,0	1,228	2,664	147,1	10,68	
		2,634	144,9		10,49
802,5	1,246	2,645	135,3	9,103	
		2,657	132,5		8,699
786,5	1,271	2,673	119,7	7,049	
		2,746	117,9		6,658
774,5	1,291	3,055	114,4	5,640	
		3,069	112,8		5,455
766,0	1,305	2,984	106,1	4,969	
		3,074	104,1		4,637
758,0	1,319	3,125	99,60	4,177	
		3,128	98,80		4,106
738,0	1,355	3,369	86,14	2,898	
		3,340	85,26		2,864
723,0	1,383	3,220	73,14	2,186	
		3,309	72,61		2,097

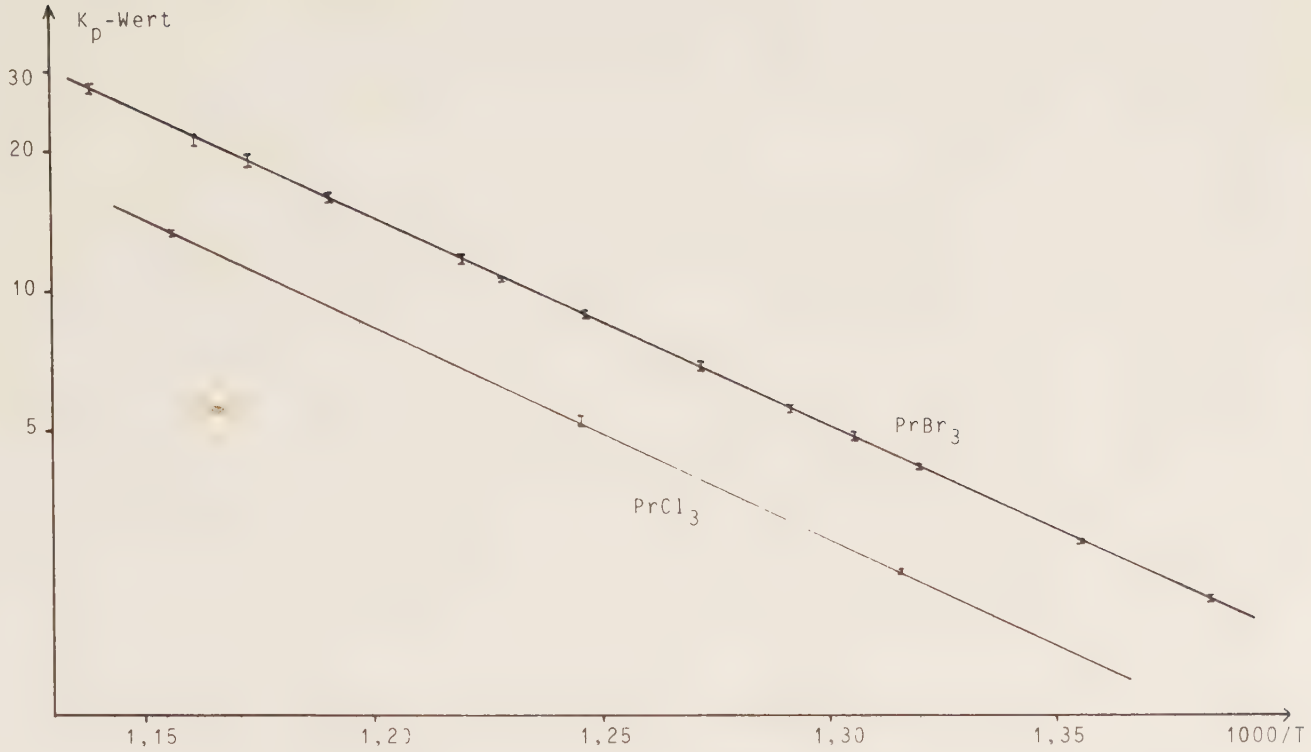


ABBILDUNG 17: HYDROLYSEGERADE VON PRASEODYMTRIBROMID IM VERGLEICH ZU PRASEODYMTRICHLORID

7.3.3. Thermodynamische Daten für die Hydrolyse von $PrBr_3$

Die aus den Meßwerten resultierenden Hydrolysedaten sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

TABELLE 11:

Hydrolysedaten für die Dampfphasenhydrolyse von $PrBr_3$

T (K)	$\overline{K}_p$	ΔG_{gem} (kJ/Mol)	ΔG_{ber} (kJ/Mol)	Diff.
878,0	27,40	- 24,17	- 23,96	+ 0,21
861,0	21,19	- 21,86	- 21,87	- 0,01
852,5	19,19	- 20,94	- 20,79	+ 0,15
840,0	15,83	- 19,29	- 19,26	+ 0,03
820,0	11,70	- 16,77	- 16,77	0,00
814,0	10,59	- 15,97	- 16,00	- 0,03
802,0	8,901	- 14,59	- 14,58	+ 0,01
786,5	6,853	- 12,59	- 12,57	+ 0,02
774,5	5,548	- 11,03	- 11,07	- 0,04
766,0	4,803	- 9,994	- 10,00	- 0,01
758,0	4,141	- 8,955	- 8,985	- 0,03
738,0	2,881	- 6,493	- 6,477	+ 0,02
723,0	2,141	- 4,576	- 4,582	- 0,01

Die durchschnittliche Abweichung der einzelnen Meßpunkte von der errechneten Geraden beträgt 0,27 %.

Aus diesen Hydrolysedaten ergeben sich folgende thermodynamischen Daten:

TABELLE 12:

Thermodynamische Daten für die Hydrolyse von $PrBr_3$

	ΔH_o = 96,92	kJ/Mol	
	I = - 230,6	J/Mol · K	
ΔG^o_{785} = - 12,40	kJ/Mol	ΔG^o_{298} = 51,29	kJ/Mol
ΔH_{785} = 86,04	kJ/Mol	ΔH_{298} = 92,42	kJ/Mol
ΔS_{785} = 0,125	kJ/Mol·K	ΔS_{298} = 0,138	kJ/Mol·K
$\Delta H^o_{f298}(PrOBr)$ = - 968,3 ± 2,6	kJ/Mol		

8. ARBEITEN AN ACTINIDEN

8.1. ARBEITEN AN ^{241}AMERICIUM

8.1.1. Allgemeines

Für sämtliche Arbeiten an dem Element $_{95}$Am wurde das Isotop ^{241}Am verwendet. Es wurde als erstes Americiumisotop im Jahre 1944 von G.T. Seaborg entdeckt (34). ^{241}Am entsteht im Reaktor durch Neutronenbeschuß von ^{239}Pu über folgende Kernreaktionen:

$$^{239}_{94}\text{Pu}\ (n,\gamma)\ ^{240}_{94}\text{Pu}\ (n,\gamma)\ ^{241}_{94}\text{Pu}\ (\beta^-)\ ^{241}_{95}\text{Am}$$

^{241}Am ist ein α- Strahler mit einer Halbwertszeit von 432,6 Jahren (35). Das verwendete Americium wurde ursprünglich als AmO_2 von der Isotopes Division des Oak Ridge National Laboratory geliefert. Für die vorliegende Arbeit standen ca. 2,5 ml einer Stammlösung zur Verfügung, die F.D. Wittmann nach einer langwierigen Reinigungsprozedur dargestellt hat (36). Diese Lösung hatte einen Gehalt von ca. 8,4 mg/ml, sodaß mit etwa 21 mg Americium gearbeitet werden konnte.

8.1.2. Präparative Arbeiten

Zur Darstellung der Actinidentribromide wurde eine Apparatur entwickelt, die im Prinzip der in Abschnitt 7.1.1. beschriebenen Apparatur zur Darstellung der Lanthanidenverbindungen entspricht. Die für die Actiniden

verwendete Apparatur ist in Abbildung 18 dargestellt. Sie ist so in eine Berkeley - Pianobox eingebaut, daß sich nur das Reaktionsrohr und die Abfüllanlage in dem aktiven Teil der Box befinden. Als Heizung wurde ein Quarzofen eingesetzt, der über das Reaktionsrohr geschoben wurde. Die Temperatur wurde über einen Regeltrafo geregelt.

Als Ausgangsverbindung für die Hydrolysemessungen diente Americium (III) - hydroxid. Zu dessen Darstellung wurde in einen Teil der Stammlösung NH_3 eingeleitet. Dabei fiel das Hydroxid als voluminöser, rosafarbener Niederschlag aus. Nach dem Zentrifugieren wurde die überstehende Lösung abdekantiert und der Niederschlag mehrmals mit verdünntem Ammoniak gewaschen und unter der IR - Lampe getrocknet.

Zur Darstellung des Tribromids wurden ca. 0,5 mg des Hydroxids in einem Platinschiffchen im trockenen N_2-Strom auf ca. 500^{o}C erhitzt. Danach wurde ein schwacher HBr - Strom über die Probe geleitet und gleichzeitig wurde die Temperatur auf 590^{o}C gesteigert. Bei dieser Temperatur konnte die Probe 60 min mit dem HBr reagieren.Danach wurde die Temperatur langsam gesenkt und ab etwa 500^{o}C wurde wieder Stickstoff statt HBr über die Probe geleitet. Ein Teil des weißen Reaktionsproduktes wurde in eine Kapillare abgefüllt und röntgenographisch untersucht.

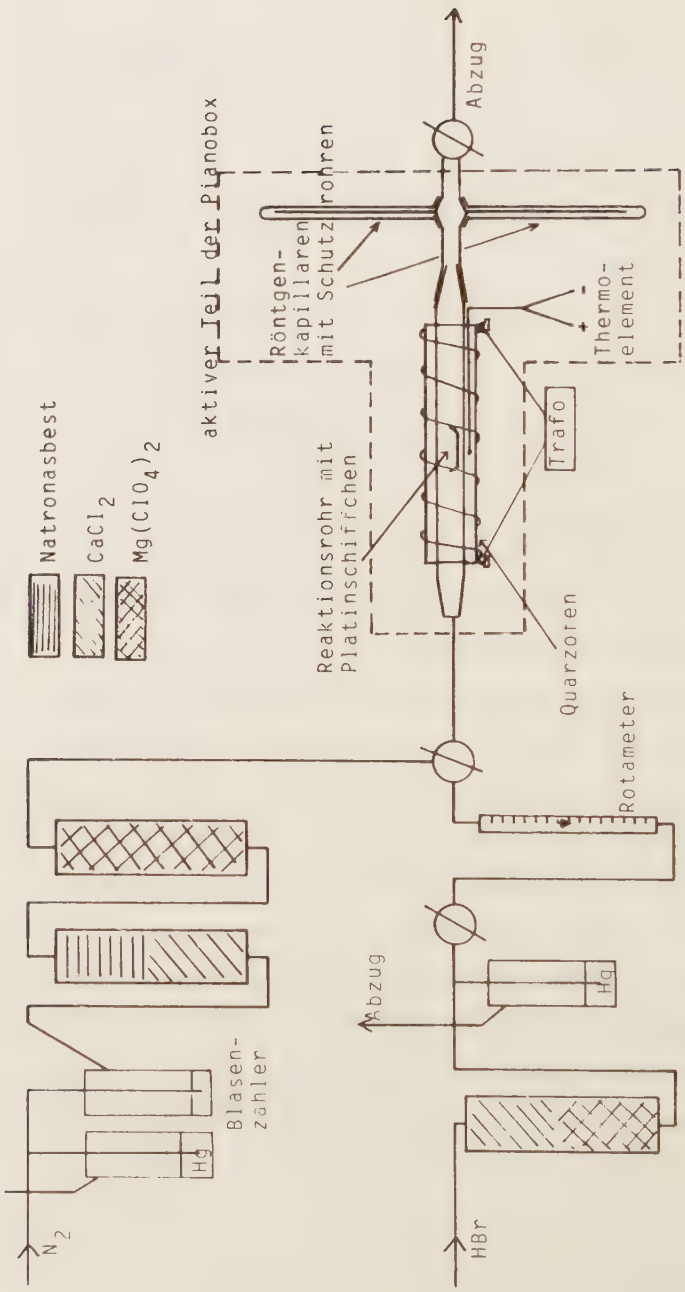


ABBILDUNG 18: APPARATUR ZUR DARSTELLUNG DER ACTINIDENTRIBROMIDE

Beim Röntgen radioaktiver Substanzen muß mit großer Sorgfalt vorgegangen werden, da jeder Bruch der Kapillare zu einer Kontamination führen würde. Um das Risiko so niedrig wie möglich zu halten wurde in unserem Arbeitskreis eine spezielle Technik entwickelt. Diese Technik ist bereits in mehreren Arbeiten ausführlich beschrieben worden (18), (37). Alle Röntgenaufnahmen radioaktiver Präparate, die im Rahmen dieser Arbeit anfielen, wurden nach dieser Technik aufgenommen.

Auf die Darstellung des AmOBr vor Beginn der Messungen wurde verzichtet, da M. Wolf bereits in einer Arbeit in unserem Labor nachweisen konnte, daß unter den Bedingungen der Dampfphasenhydrolyse reines Oxidbromid entsteht (38). Zur Sicherheit wurden jedoch zweimal nach erfolgreichen Hydrolysemessungen Proben von dem Reaktionsgemisch entnommem und geröntgt.

In Abbildung 19 ist das Strichdiagramm des Tribromids im Vergleich zu dem Diagramm von $PuBr_3$ aus der ASTM - Kartei dargestellt. $PuBr_3$ hat die gleiche Kristallstruktur wie $AmBr_3$ (33), (39). Ein Diagramm von $AmBr_3$ lag in der Kartei nicht vor. Ausserdem zeigt die Abbildung den Vergleich des Strichdiagramms eines der oben genannten Reaktionsprodukte im Vergleich zu den Angaben von M. Wolf (38). Diese Vergleiche zeigen,daß in beiden Fällen die gewünschten Verbindungen vorlagen.

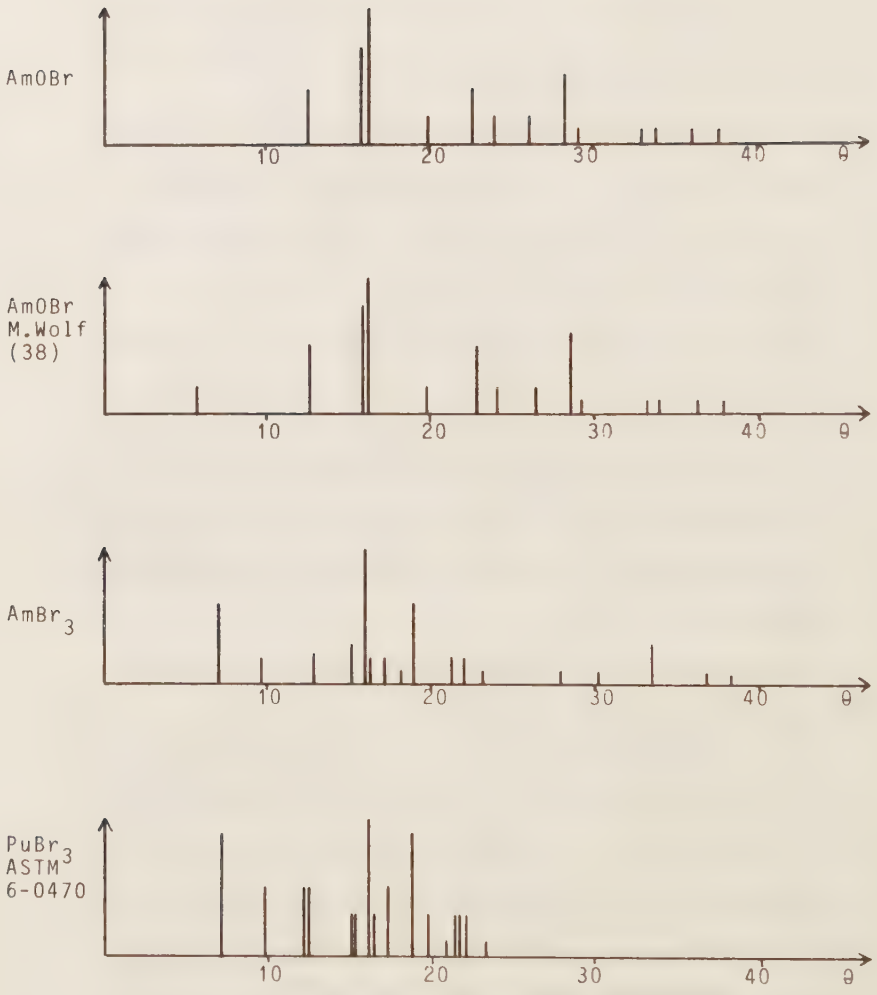


ABBILDUNG 19: STRICHDIAGRAMMVERGLEICHE DER AMERICIUMVERBINDUNGEN

8.1.3. Die Dampfphasenhydrolyse von $^{241}AmBr_3$

Die Dampfphasenhydrolyse des Americium (III) - Bromids wurde nach dem gleichen Schema durchgeführt, das sich bereits bei der Vermessung der Lanthaniden bewährt hat. Für jeden Versuch wurden ca. 1,5 mg der Ausgangssubstanz eingesetzt. Bei der Bromierung des Hydroxids (Operation a in Abschnitt 4) dauerte es ca. 60 min,bis eine konstante Zeigerstellung registriert wurde. Americium war damit das reaktionsträgste aller vermessenen Elemente. Dennoch konnte die Gleichgewichtskonstante mittels K_{max} und K_{min} mit ausreichender Genauigkeit eingegrenzt werden.

Während der Hydrolysemessungen an den Actiniden wurde mit einem γ- Radiameter vom Typ FH 40T der Firma Frieseke & Höpfner, Erlangen in regelmäßigen Zeitabständen kontrolliert, ob die Adsorptionsröhrchen oder die Gasleitungen im inaktiven Teil der Box durch radioaktive Substanzen kontaminiert waren. Es wurde jedoch nie ein derartiger Befund festgestellt.

Die Ergebnisse der Hydrolysemessungen sind in Tabelle 13 zusammengefaßt und in Abbildung 20 im Vergleich zu den Werten für $AmCl_3$ nach H. Hauske (18) dargestellt.

TABELLE 13:

Ergebnisse der Dampfphasenhydrolyse von $^{241}AmBr_3$

T (K)	1000/T	p_{H_2O}	p_{HBr}	K_{max}	K_{min}
889,5	1,124	2,039	283,0	51,67	
		1,965	275,9		50,96
887,0	1,127	1,844	268,8	51,57	
		1,884	264,6		48,91
868,0	1,152	2,020	249,5	40,56	
		2,071	246,9		38,75
863,0	1,159	2,027	238,4	36,88	
		2,118	235,3		34,34
849,0	1,178	2,224	224,0	29,69	
		2,242	221,8		28,89
838,0	1,193	2,292	209,7	25,25	
		2,196	202,6		24,59
824,0	1,214	2,347	193,8	21,06	
		2,347	191,3		20,52
817,5	1,223	2,285	182,5	19,19	
		2,311	177,5		17,93
812,0	1,232	2,380	176,3	17,19	
		2,337	173,6		16,97
793,0	1,261	2,438	157,7	13,43	
		2,445	155,6		13,03
791,0	1,264	2,518	156,2	12,74	
		2,549	152,7		12,03
775,5	1,289	2,581	138,7	9,817	
		2,653	137,0		9,303

TABELLE 13 (Fortsetzung):

Ergebnisse der Dampfphasenhydrolyse von $^{241}AmBr_3$

T (K)	1000/T	p_{H_2O}	p_{HBr}	K_{max}	K_{min}
768,5	1,301	2,593	130,7	8,669	
		2,684	129,7		8,242
750,0	1,333	2,852	116,1	6,221	
		2,880	114,8		6,021
737,0	1,357	2,800	103,3	5,011	
		2,884	102,1		4,760
722,0	1,385	2,993	92,10	3,729	
		3,015	90,13		3,545
718,5	1,392	2,887	86,75	3,429	
		2,942	86,01		3,309

8.1.4. Thermodynamische Daten für die Hydrolyse von $AmBr_3$

Aus den Ergebnissen der Dampfphasenhydrolyse ergeben sich die in Tabelle 14 angegebenen Hydrolysedaten. Die daraus resultierenden thermodynamischen Daten sind in Tabelle 15 zusammengefaßt.

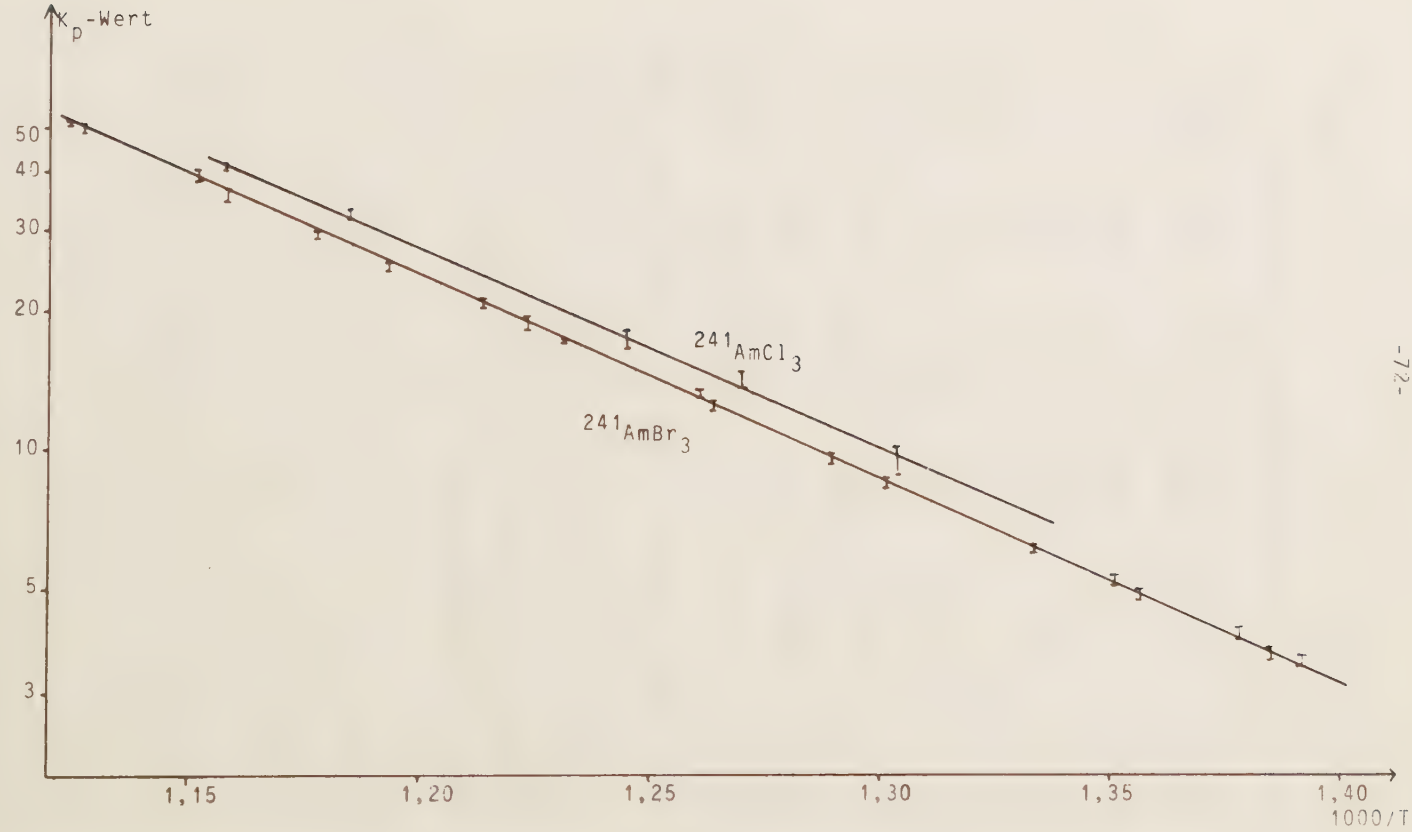


ABBILDUNG 20: HYDROLYSEGERADE VON AMERICIUMTRIBROMID IM VERGLEICH ZU AMERICIUMTRICHLORID

TABELLE 14:

Hydrolysedaten für die Dampfphasenhydrolyse von $AmBr_3$

T (K)	$\overline{K}_p$	ΔG_{gem} (kJ/Mol)	ΔG_{ber} (kJ/Mol)	Diff.
889,5	51,31	- 29,12	- 29,08	+ 0,04
887,0	50,24	- 28,89	- 28,79	+ 0,10
868,0	39,65	- 26,56	- 26,35	+ 0,21
863,0	35,64	- 25,64	- 25,75	- 0,11
849,0	29,29	- 23,84	- 23,92	- 0,08
838,0	24,92	- 22,41	- 22,53	- 0,12
824,0	20,79	- 20,79	- 20,78	+ 0,01
817,5	18,56	- 19,85	- 19,92	- 0,07
812,0	17,08	- 19,16	- 19,25	- 0,09
793,0	13,23	- 17,03	- 16,79	+ 0,24
791,0	12,38	- 16,55	- 16,56	- 0,01
775,0	9,560	- 14,55	- 14,50	+ 0,05
768,5	8,455	- 13,64	- 13,63	+ 0,01
750,0	6,121	- 11,30	- 11,29	+ 0,01
737,0	4,885	- 9,719	- 9,588	+ 0,13
722,0	3,637	- 7,751	- 7,649	+ 0,10
718,5	3,369	- 7,256	- 7,216	+ 0,04

Die durchschnittliche Abweichung aller Meßpunkte von der errechneten Geraden beträgt 0,53%.

TABELLE 15:

Thermodynamische Daten für die Hydrolyse von $^{241}AmBr_3$

ΔH_o = 95,84 kJ/Mol			
I = - 233,5 J/Mol · K			
ΔG^o_{785} = - 15,76	kJ/Mol	ΔG^o_{298} = 49,35	kJ/Mol
ΔH_{785} = 84,96	kJ/Mol	ΔH_{298} = 91,34	kJ/Mol
ΔS_{785} = 0,128	kJ/Mol · K	ΔS_{298} = 0,141	kJ/Mol · K
$\Delta H^o_{f298}(^{241}AmOBr)$ = - 884,2 ± 6 kJ/Mol			

Die große Fehlergrenze bei der Angabe der Bildungswärme des Oxidbromids resultiert aus der Literaturangabe für die Bildungswärme des Tribromids. Aus den Hydrolysemessungen ergibt sich, unter Berücksichtigung der durchschnittlichen Abweichung der Meßpunkte, eine Fehlergrenze von ± 4,7.

8.2. ARBEITEN AN PLUTONIUM

8.2.1. Allgemeines

Für diese Arbeiten standen etwa 40 mg eines Plutoniumnuklidgemisches zur Verfügung das von der Alpha - Chemie GmbH (ALKEM) in Hanau an unser Labor geliefert wurde. Von diesem Gemisch wurde bei der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF) ein α- Spektrum aufgenommen. Es ergab, daß das Nuklidgemisch zu etwa 95 % aus ^{239}Pu besteht. Ausserdem enthält es noch die Nuklide ^{238}Pu, ^{240}Pu und ^{241}Pu sowie minimale Spuren von ^{244}Cm.

^{239}Pu wird im Reaktor bei der Bestrahlung von ^{238}U mit Neutronen durch folgende Kernreaktionen gebildet:

$$^{238}_{92}U\ (n,\gamma)\ ^{239}_{92}U\ (3^-)\ ^{239}_{93}Np\ (\beta^-)\ ^{239}_{94}Pu$$

Bei der Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstäbe fallen derzeit jährlich mehrere Tonnen ^{239}Pu an. Aus diesem Grund und wegen seiner relativ langen Halbwertszeit von 24.4065 Jahren (40) ist dieses Isotop für die chemische Forschung gut geeignet.
Die anderen Plutoniumisotope fallen im Reaktor in weit geringeren Mengen an und werden daher in der Forschung kaum eingesetzt.

8.2.2. Präparative Arbeiten

Als Ausgangssubstanz für die Dampfphasenhydrolyse diente das Oxalat. Dieses wurde auf folgende Art dargestellt: ca. 1ml der salpetersauren Stammlösung (Gehalt: ca. 40 mg/ml) wurde auf etwa 5 ml verdünnt. Da in diesem Medium das Plutonium in den Oxidationsstufen IV, V und VI vorliegt, mußte es zunächst in die dreiwertige Stufe reduziert werden. Dazu wurde festes Hydoxylammoniumhydroxid zugegeben,bis ein Farbumschlag von gelb nach blau eintrat. Zu dieser Lösung wurden einige Tropfen konzentrierter Oxalsäurelösung gegeben. Dabei fiel das blaue Plutonium (III) - Oxalat aus (41), (42). Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit etwas Wasser gewaschen und unter der IR - Lampe bei ca. $80^{o}C$ getrocknet.

Zur Darstellung des $PuBr_3$ wurde die in Abschnitt 8.1.2. beschriebene Apparatur verwendet. Etwa 1 mg des Oxalats wurde im H_2- Strom auf ca. $550^{o}C$ erhitzt und dabei zum Oxid abgebaut (43). H_2 wurde als Trägergas eingesetzt um eine Oxidation zum PuO_2 zu verhindern. Danach wurde HBr über die Probe geleitet und die Temperatur auf $580^{o}C$ gesteigert. Nach einer Reaktionszeit von 60 min wurde die Temperatur wieder gesenkt und unterhalb $500^{o}C$ H_2 durch das Reaktionsrohr geleitet. Aus ähnliche Weise wurde das Tribromid bereits von Bluestein und Garner aus dem Oxalat dargestellt (44). Nach dem Abkühlen

wurde ein Teil des grünen Reaktionsproduktes unter N_2-Atmosphäre in eine Kapillare abgefüllt und röntgenographisch untersucht. Das Strichdiagramm dieser Verbindung ist in Abbildung 21 im Vergleich zu dem Diagramm von $PuBr_3$ aus der ASTM - Kartei dargestellt. Beide Diagramme sind identisch.

Da das PuOBr unter den Bedingungen der Dampfphasenhydrolyse stark die Tendenz zeigt, gemäß der Reaktion:

$$2\ PuOBr + 2\ H_2O \rightleftharpoons 2\ PuO_2 + 2\ HBr + H_2$$

in die vierwertige Stufe überzugehen (45), mußte vor Beginn der Hydrolysemessungen untersucht werden, wie diese Reaktion unterdrückt werden kann. Um das Oxidbromid darzustellen wurde eine Probe des Oxalats zunächst auf der Salvioniwaage wie oben beschrieben zum Tribromid umgesetzt. Das Tribromid wurde dann bei 580°C 2h mit einem H_2/H_2O - Gemisch, dem geringe Beimengungen von HBr zugemischt wurden, hydrolysiert. Nach dem Abkühlen unter H_2- Atmosphäre wurde das dunkelgrüne Reaktionsprodukt röntgenographisch untersucht. Der Vergleich des Strichdiagramms dieser Verbindung in Abbildung 21 mit den entsprechenden Angaben der ASTM - Kartei zeigt, daß reines PuOBr vorlag.

Nach dem Versuch, PuOBr mit einem Gemisch von 95,5 % Ar und 4,5 % H_2 als Trägergas darzustellen, zeigte das Röntgendiagramm des Reaktionsproduktes deutlich die charakteristischen Linien des PuO_2.

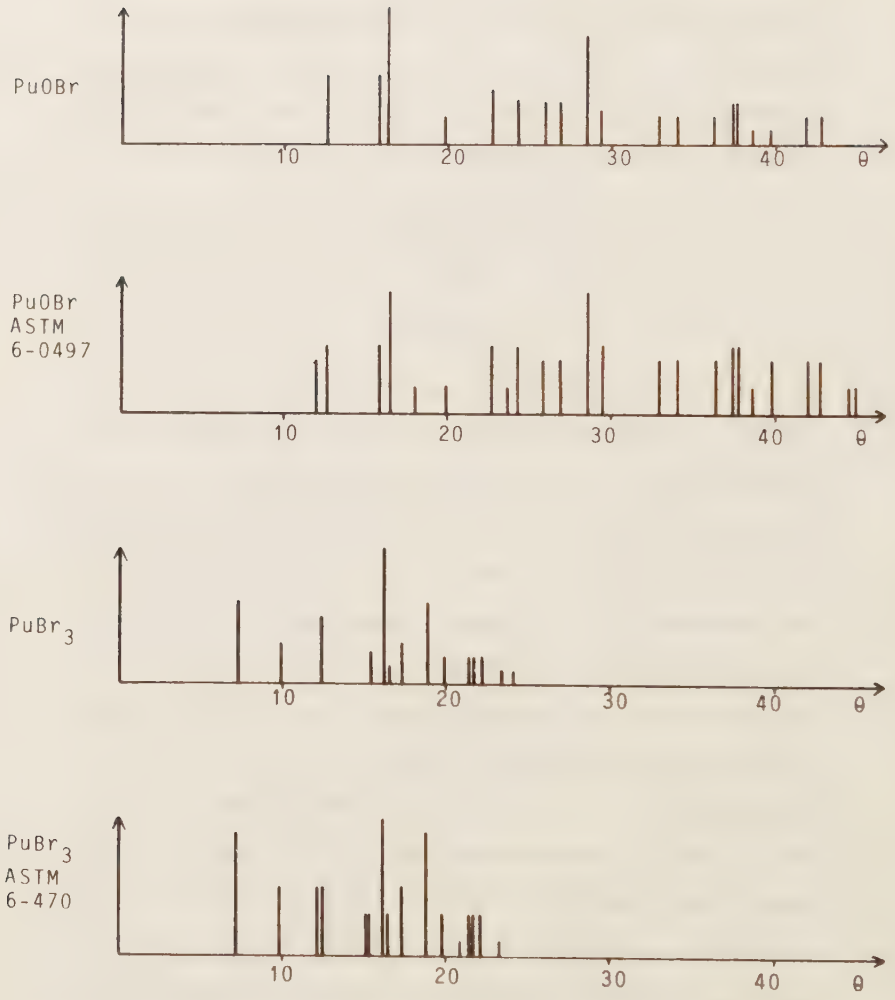


ABBILDUNG 21: STRICHDIAGRAMMVERGLEICHE DER PLUTONIUMVERBINDUNGEN

Bei der Dampfphasenhydrolyse des $PuBr_3$ muß also mit H_2 als Trägergas gearbeitet werden. Der Wasserstoff wirkt dabei auf zwei Weisen: einerseits wird entstehendes Pu-IV wieder reduziert und andererseits wird das Gleichgewicht obiger Reaktion stark nach links verschoben.

8.2.3. Die Dampfphasenhydrolyse des $PuBr_3$

Für jede Hydrolysemessung wurden ca. 3mg des Oxalats, d.h. etwa 1,5 mg Plutonium, auf die Salvioniwaage gebracht. Die Messungen liefen nach dem beschriebenen Schema ab. Um das Oxalat zum Oxid abzubauen mußte der Ofen jedoch vor Beginn der Bromierung (Operation a in Abschnitt 4) auf mindestens 500°C aufgeheizt werden (41), (43). Der Abbau, der in Form eines starken Gewichtsverlustes der Probe registriert wurde, erfolgte nach dem Erreichen dieser Temperatur innerhalb weniger Minuten, sodaß sich keine nennenswerte Verzögerung des Reaktionsablaufes durch die Verwendung des Oxalats als Ausgangssubstanz ergab. Die anschließende Bromierung war meist nach etwa 30 min abgeschlossen. Während dieser Reaktionszeit wurde die gewünschte Ofentemperatur eingestellt.

Probleme, die auf die Verwendung von Wasserstoff als Trägergas zurückzuführen waren, traten während der Messungen nicht auf.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 16 zusammengefaßt und in Abbildung 22 im Vergleich zu den Werten von Sheft und Davidson für $PuBr_3$ (1) und von H. Hauske für $PuCl_3$ (18) graphisch dargestellt.

TABELLE 16:

Ergebnisse der Dampfphasenhydrolyse von $PuBr_3$

T (K)	1000/T	p_{H_2O}	p_{HBr}	K_{max}	K_{min}
877,0	1,140	2,024	252,0	41,29	
		2,078	246,0		38,30
855,0	1,170	2,239	226,7	30,19	
		2,254	221,0		28,51
835,0	1,198	2,315	193,4	22,02	
		2,312	191,6		20,99
813,5	1,229	2,479	173,5	15,97	
		2,409	166,2		15,08
808,0	1,238	2,572	168,2	14,47	
		2,523	161,7		13,61
792,0	1,263	2,584	146,8	10,97	
		2,605	143,4		10,41
780,0	1,282	2,526	131,5	9,006	
		2,521	128,7		8,641
755,5	1,324	2,717	107,9	5,641	
		2,696	106,1		5,491
728,0	1,374	3,042	89,43	3,459	
		3,192	88,13		3,202

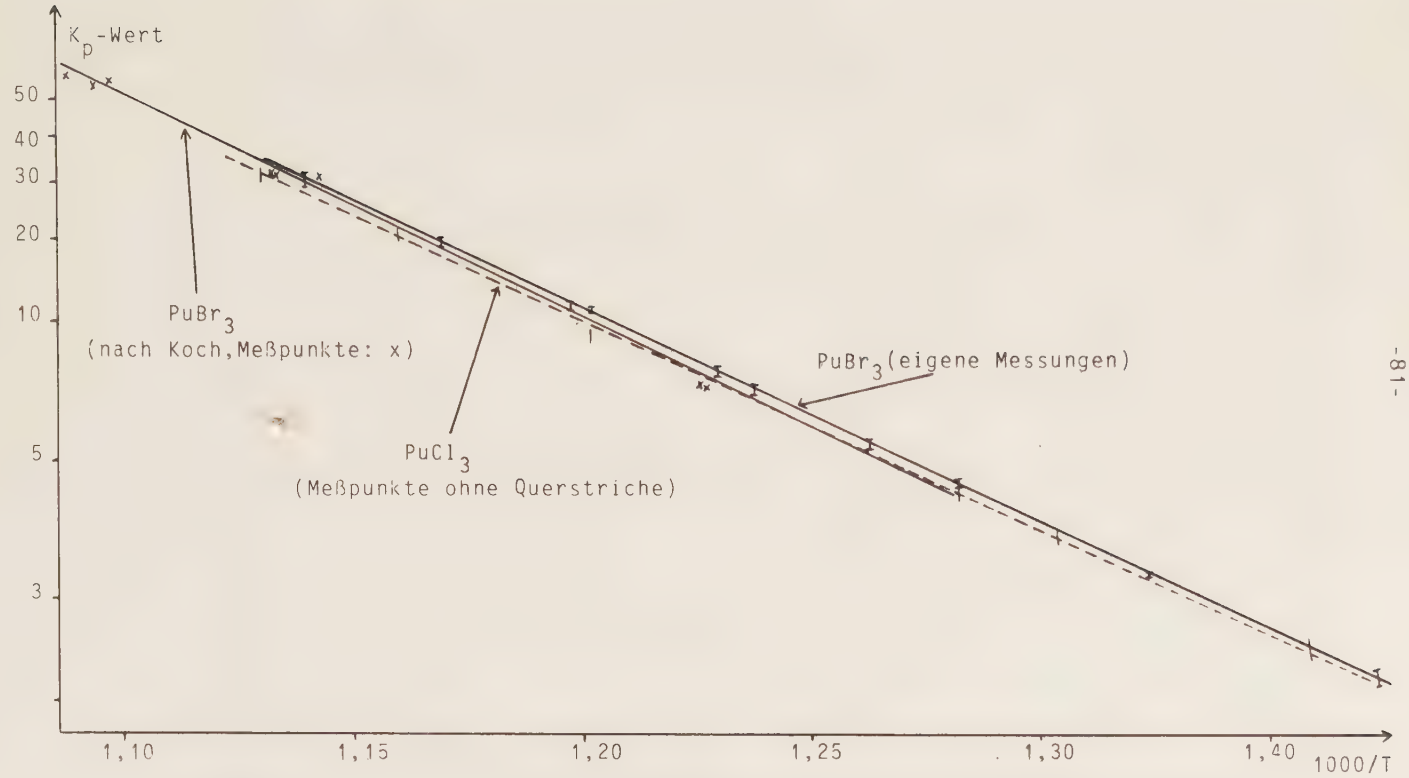


ABBILDUNG 22: HYDROLYSEGERADE VON PLUTONIUMTRIBROMID IM VERGLEICH ZU LITERATURDATEN UND ZU PLUTONIUMTRICHLORID

8.2.4. Thermodynamische Daten für die Hydrolyse von $PuBr_3$

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach der gleichen Methode wie bei allen anderen Elementen. Änderungen, bedingt durch die Verwendung von Wasserstoff als Trägergas, waren nicht notwendig. In Tabelle 17 sind die Hydrolysedaten aufgeführt.

TABELLE 17:

Hydrolysedaten für die Dampfphasenhydrolyse von $PuBr_3$

T (K)	$\overline{K}_p$	ΔG_{gem} (kJ/Mol)	ΔG_{ber} (kJ/Mol)	Diff.
877,0	39,80	- 26,86	- 26,84	+ 0,02
855,0	29,45	- 24,02	- 23,96	+ 0,06
835,0	21,50	- 21,30	- 21,34	- 0,04
832,5	21,07	- 21,08	- 20,98	+ 0,10
813,5	15,53	- 18,55	- 18,52	+ 0,03
808,0	14,04	- 17,75	- 17,83	- 0,08
792,0	10,69	- 15,60	- 15,69	- 0,09
780,0	8,823	- 14,12	- 14,10	+ 0,02
755,5	5,566	- 10,78	- 10,86	- 0,08
728,0	3,330	- 7,281	- 7,208	+ 0,07

Die durchschnittliche Abweichung aller Meßpunkte von der errechneten Geraden beträgt 0,40 %.

Aus den Hydrolysedaten ergeben sich folgende thermodynamische Daten:

TABELLE 18:

Thermodynamische Daten für die Hydrolyse von $PuBr_3$

	ΔH_o = 99,79	kJ/Mol	
	I = - 237,3	J/Mol · K	
ΔG^o_{785} = - 14,79	kJ/Mol	ΔG^o_{298} = 52,16	kJ/Mol
ΔH_{785} = 88,91	kJ/Mol	ΔH_{298} = 95,29	kJ/Mol
ΔS_{785} = 0,132	kJ/Mol·K	ΔS_{298} = 0,145	kJ/Mol·K
$\Delta H^o_{f298}(PuOBr)$ = - 867,0 $\pm$ 3,5		kJ/Mol	

Da das Sytem $PuBr_3$/PuOBr bereits von I. Sheft und N.R. Davidson vermessen wurde (1) sollen die in Tabelle 18 angegebenen Daten mit den Literaturwerten verglichen werden. Um einen korrekten Vergleich zu ermöglichen wurden die experimentellen Werte von Sheft und Davidson ebenfalls nach dem im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Verfahren ausgewertet. Die daraus resultierenden Vergleichsdaten sind in Tabelle 19 aufgeführt.

TABELLE 19:

Thermodynamische Daten für die Dampfphasenhydrolyse von $PuBr_3$ nach Sheft und Davidson

	ΔH_o = 102,5	kJ/Mol	
	I = - 240,0	J/Mol · K	
ΔG^o_{785} = - 14,16	kJ/Mol	ΔG^o_{298} = 54,11	kJ/Mol
ΔH_{785} = 91,65	kJ/Mol	ΔH_{298} = 98,06	kJ/Mol
ΔS_{785} = 0,135	kJ/Mol·K	ΔS_{298} = 0,147	kJ/Mol·K
ΔH^o_{f298}(PuOBr) = - 864,2	kJ/Mol		

Wie der graphische Vergleich der Hydrolysegeraden in Abbildung 22 zeigt, ergibt sich in dem Temperaturbereich über 550°C eine gute Übereinstimmung. Erst wenn man die Gerade nach Sheft und Davidson in den Temperaturbereich unter 540°C extrapoliert, divergieren die beiden Geraden leicht. Der gleiche Effekt zeigte sich in abgeschwächter Form auch bei dem Vergleich der Hydrolysegeraden für $PuCl_3$ nach Sheft und Hauske (18). Aus diesem Grund stimmen die in Tabelle 19 aufgeführten thermodynamischen Daten nicht genau mit den Werten aus Tabelle 18 überein. Die beiden Bildungswärmen für PuOBr weichen jedoch nur innerhalb der Fehlergrenzen voneinander ab. Sie zeigen auch eine ausreichende Übereinstimmung mit zwei berechneten Literaturwerten von - 878,6 kJ/Mol (46) und - 888,7 $\pm$ 21 kJ/Mol (47).

9. ZUSAMMENFASSUNG

Als Ausgangspunkt für diese Arbeit diente ein Verfahren, das in der Cunningham'schen Schule ausgearbeitet und inzwischen dort und von einigen weiteren Autoren mit Erfolg bei der Vermessung der Dampfphasenhydrolyse von Lanthaniden- und Actinidentrichloriden eingesetzt wurde. Dieses Verfahren sollte nun auch bei der Vermessung der Hydrolyse von Tribromiden angewandt werden.

Zunächst wurde in Vorversuchen geklärt, wie die benötigten Partialdruckverhältnisse in dem System HBr/H_2O reproduzierbar dargestellt und analysiert werden können. Durch Einleiten eines Trägergases in wässrige Bromwasserstoffsäure, das sich dabei mit HBr und H_2O sättigt, konnten K_p- Werte erreicht werden, die die Vermessung der Hydrolyse der Lanthanidentribromide bis einschließlich Gadolinium sowie sämtlicher, in Frage kommender Actinidentribromide in dem angestrebten Temperaturintervall zulassen.

Auf Grund der Dampfdruckverhältnisse in dem System HBr/H_2O mußte jedoch mit Thermostatentemperaturen gearbeitet werden, die weit über den normalen Raumtemperaturen lagen. Die damit verbundenen Schwierigkeiten konnten jedoch gelöst werden.

Im Anschluß daran wurde die Dampfphasenhydrolyse der drei Lanthanidentribromide $NdBr_3$, $GdBr_3$ und $PrBr_3$ ver-

messen. Damit war je ein Vertreter der drei, bei den Tribromiden der Lanthaniden und Actiniden vorkommenden Kristallstrukturen erfaßt:

$PrBr_3$: hexagonal, UCl_3 - Typ (32)

$NdBr_3$: orthorhombisch, $PuBr_3$ - Typ (32)

$GdBr_3$: rhomboedrisch, $FeCl_3$ - Typ (32)

Danach wurden die beiden Actinidentribromide $^{241}AmBr_3$ und $PuBr_3$, die beide im $PuBr_3$ - Typ kristallisieren (33), (39), vermessen. Wegen der Gefahr einer Wertigkeitsänderung mußte bei der Vermessung des $PuBr_3$ mit H_2 als Trägergas gearbeitet werden.

Alle Tribromide erwiesen sich als ausreichend reaktionsfreudig. Die Gleichgewichtskonstanten der Hydrolysereaktionen liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den entsprechenden Trichloriden. Besonders bei den Actiniden erwies es sich auf Grund der geringen Substanzmengen, die hier eingesetzt wurden, als großer Vorteil, daß die Unterschiede der Molekulargewichte von Tri- und Oxidbromid mehr als doppelt so groß sind wie bei den Chloridsystemen. Ein gleicher molarer Umsatz bewirkt somit etwa den doppelten Zeigerausschlag an der Salvioniwaage. Dies ist vermutlich der Hauptgrund dafür, daß die durchschnittlichen Abweichungen der Meßpunkte bei den Messungen an den Actinidentribromiden wesentlich geringer waren als bei den entsprechenden Chloridmessungen.

TABELLE 20:

Übersicht über die ermittelten thermodynamischen Daten

	$PrBr_3$	$NdBr_3$	$GdBr_3$	$AmBr_3$	$PuBr_3$
I (J/Mol · K)	- 230,6	- 229,8	- 206,1	- 233,5	- 237,3
ΔH_o (kJ/Mol)	96,92	92,81	63,67	95,84	99,79
ΔG^o_{785} (kJ/Mol)	- 12,40	- 15,88	- 26,42	- 15,76	- 14,79
ΔG^o_{298} (kJ/Mol)	51,29	47,42	25,34	49,35	52,16
ΔH_{785} (kJ/Mol)	86,04	81,93	52,79	84,96	88,91
ΔH_{298} (kJ/Mol)	92,42	88,31	59,17	91,34	95,29
ΔS_{785} (kJ/Mol · K)	0,125	0,125	0,101	0,128	0,132
ΔS_{298} (kJ/Mol · K)	0,138	0,137	0,114	0,141	0,145
ΔH^o_{f298}MOBr (kJ/Mol)	- 968,3	- 953,9	- 938,6	- 884,2	- 867,0

Eine Übersicht über die ermittelten thermodynamischen Daten gibt Tabelle 20. Abbildung 23 zeigt einen graphischen Vergleich aller gemessenen Hydrolysegeraden.

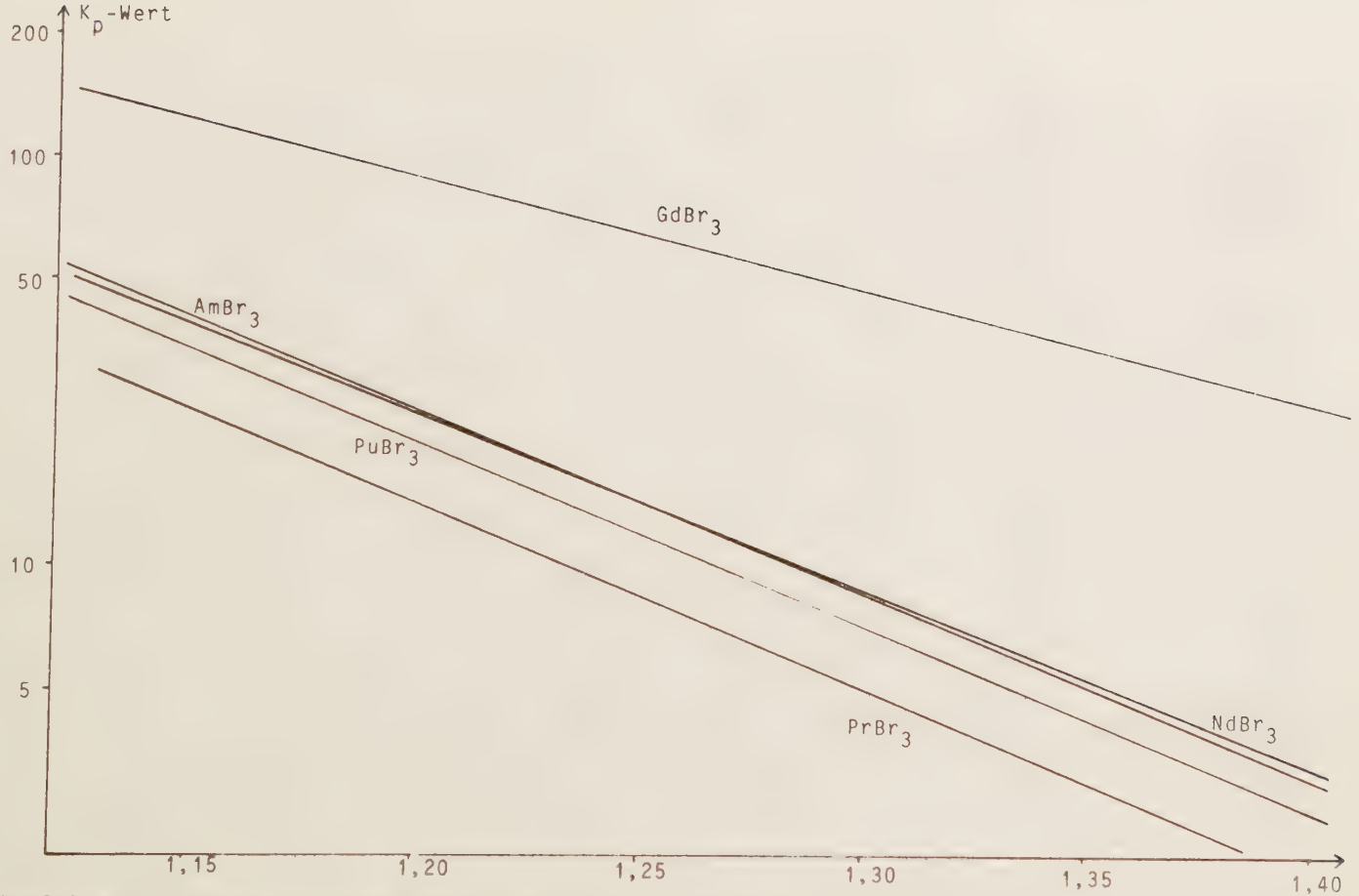


ABBILDUNG 23: VERGLEICH ALLER ERMITTELTEN HYDROLYSEGERADEN

10. AUSBLICK AUF WEITERE ARBEITEN

Bei einer Weiterführung dieser Arbeit bietet sich zunächst eine Vervollständigung der Messungen an den Lanthanidentribromiden an. Bei einer Vermessung der höheren Lanthaniden ab Terbium müssen die benötigten HBr/H_2O-Partialdruckverhältnisse voraussichtlich nach der in Abschnitt 3.1. erwähnten Methode (B) dargestellt werden. Natürlich gelten bei der Vervollständigung dieser Meßreihe die gleichen Einschränkungen wie bei den Chloridsystemen d.h., daß Cer und Europium auf Grund von Wertigkeitsänderungen in der verwendeten Apparatur voraussichtlich nicht vermessen werden können.

Für die weiteren Arbeiten an Actinidentribromiden gelten zunächst ebenfalls die in der Einleitung dargelegten Einschränkungen. Danach steht lediglich noch die Vermessung der Hydrolyse von $^{244}CmBr_3$ aus. Dabei ist jedoch mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten zu rechnen, da $CmBr_3$ bereits bei 400°C schmilzt (32). Ob die Messung einer Dampfphasenhydrolyse an einem flüssigen Präparat möglich ist, erscheint sehr fraglich. Möglicherweise kann man jedoch durch Mischung der Ausgangssubstanz mit Quarzpulver ein ausreichend reaktives, geschmolzenes Präparat bekommen und daran Hydrolysemessungen durchführen. Bei der Auswertung der Meßergebnisse müßte dann jedoch der quasi-flüssige Zustand des $CmBr_3$ berücksichtigt werden.

Hydrolysemessungen unterhalb des Schmelzpunktes von 400°C dürften wegen der extrem geringen Reaktionsgeschwindigkeiten in diesem Temperaturbereich jedoch sehr schwierig sein.

Bei einer Ausdehnung der Messungen auf die Jodidsysteme dürften, bedingt durch die thermische Instabilität des HJ, große Schwierigkeiten auftreten. Zudem sind die Trijodide der Lanthaniden und Actiniden noch weit hydrolyseempfindlicher als die Tribromide. Eine erfolgreiche Vermessung der Hydrolyse von Trijodiden mit der jetzt verwendeten Apparatur erscheint daher kaum durchführbar.

11. LITERATURVERZEICHNIS

(1) I. Sheft und N.R. Davidson:
Equilibrium in the Vapor Phase Hydrolysis of Plutonium Tribromide
NNES IV - 14B, Paper 6.24 (1949)

(2) I. Sheft und N.R. Davidson:
Equilibrium in the Vapor Phase Hydrolysis of Plutonium Trichloride
NNES IV - 14B, Paper 6.25 (1949)

(3) A. Broido:
The Vapor Phase Hydrolysis of Lanthanum, Praseodymium, Samarium and Americium Trichlorides
Dissertation Berkeley, 1950, Report URCL - 666 (1950)

(4) A. Broido und B.B. Cunningham:
Heat and Free Energy of the Reaction:
$AmCl_3(s) + H_2O(g) = AmOCl(s) + 2\ HCl(g)$
Report AECD - 2918 (1950)

(5) C.W. Koch, A. Broido und B.B. Cunningham:
The Vapor Phase Hydrolysis of the Rare Earth Halides
I. Heat and Free Energy of the Reaction
$LaCl_3(s) + H_2O(g) = LaOCl(s) + 2\ HCl(g)$
J.Am.Chem.Soc. 74 2349 (1952)

(6) C.W. Koch:
Thermodynamics of the Trichlorides and Oxichlorides of some of the Lanthanide and Actinide Elements
Dissertation Berkeley 1953, Report URCL - 2286 (1953)

(7) C.W. Koch und B.B. Cunningham:
The Vapor Phase Hydrolysis of the Rare Earth Halides
II. Heat and Free Energy of the Reactions:
$SmCl_3(s) + H_2O(g) = SmOCl(s) + 2\ HCl(g)$
$GdCl_3(s) + H_2O(g) = GdOCl(s) + 2\ HCl(g)$
J.Am.Chem.Soc. 75 796 (1953)

(8) C.W. Koch und B.B. Cunningham:
The Vapor Phase Hydrolysis of the Rare Earth Halides
III. Heat and Free Energy of the Reaction:
$PrCl_3(s) + H_2O(g) = PrOCl(s) + 2\ HCl(g)$
J.Am.Chem.Soc. 76 1471 (1954)

(9) C.W. Koch und B.B. Cunningham:
The Vapor Phase Hydrolysis of the Actinide Halides
I. Heat and Free Energy of the Reaction:
$AmCl_3(s) + H_2O(g) = AmOCl(s) + 2\ HCl(g)$

(10) H. Haug:
Über die Dampfphasenhydrolyse von $HoCl_3$
Diplomarbeit München, 1960

(11) F. Weigel und H. Haug:
Wärmetönung und freie Energie der Reaktion:
$HoCl_3(f) + H_2O(g) = HoOCl(f) + 2\ HCl(g)$
Chem.Ber. 94 1548 (1961)

(12) V. Wishnevsky:
Über die Dampfphasenhydrolyse einiger Lanthaniden-
- III - Chloride
Dissertation München, 1968

(13) F. Weigel und V. Wishnevsky:
Wärmetönung und Gibbs - Energie der Reaktion:
$DyCl_3(f) + H_2O(g) = DyOCl(f) + 2\ HCl(g)$
Wärmetönung der polymorphen umwandlung:
$\beta\text{-}DyCl_3 \longrightarrow \gamma\text{-}DyCl_3$
Chem.Ber. 102 5 (1969)

(14) F. Weigel, V. Wishnevsky, V. Scherer und M.van Ghemen:
Die Chemie des Promethiums:
VII. Die Dampfphasenhydrolyse des Promethium-III-
Chlorids.Wärmetönung und Gibbs Energie der Reaktion:
$PmCl_3(f) + H_2O(g) = PmOCl(f) + 2\ HCl(g)$
Radiochim.Acta 11 38 (1969)

(15) F. Weigel und V. Wishnevsky:
Wärmetönung und Gibbs - Energie der Reaktion:
$MCl_3(f) + H_2O(g) = MOCl(f) + 2\ HCl(g)$
(M = Er, Tm)
Chem.Ber. 103 193 (1970)

(16) F. Weigel und V. Wishnevsky:
Wärmetönung und Gibbs - Energie der Reaktion:
$MCl_3(f) + H_2O(g) = MOCl(f) + 2\ HCl(g)$
(M = Yb, Lu)
Chem.Ber. 105 95 (1972)

(17) F. Weigel und V. Wishnevsky:
Wärmetönung und Gibbs - Energie der Reaktion:
$MCl_3(f) + H_2O(g) = MOCl(f) + 2\ HCl(g)$
(M = Y, Tb)
Chem.Ber. 106 1976 (1973)

(18) H. Hauske:
Über die Dampfphasenhydrolyse einiger Actiniden - - III - Chloride
Dissertation München, 1977

(19) H.W.B. Roozeboom:
Solubilité de l'acide bromhydrique à des températures et sous des pressions différentes
Rec.Trav.Chim. IV 102 (1885)

(20) M. Wrewsky, N. Sawaritzky und L. Scharloff:
Die Bestimmung des Dampfdruckes und der Zusammensetzung des Dampfes wässriger Lösungen von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen
Z.Phys.Chem. 112 114 (1924)

(21) R. Marquart:
Privatmitteilung (1978)

(22) W. Schuster:
Privatmitteilung (1978)

(23) Küster, Thiel, Fischbeck:
Logarithmische Rechentafeln
Verlag Walter de Gruyter u. Co., Berlin (1956)

(24) G.N. Lewis und M. Randall:
Thermodynamics
Mc.Graw-Hill Book Company, Inc., New York (1923)

(25) K.K. Kelley:
Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy
US Bureau of Mines, Bulletin 584 (1960)

(26) Handbook of Chemistry and Physics
55th Edition 1974-75, CRC-Press, Cleveland, Ohio

(27) CODATA recommended key values for thermodynamics
1977, CODATA Bull., 28 (1978)

(28) C. Hurtgen, D. Brown und J. Fuger:
Thermodynamics of Lanthanide Elements, Part 1
Enthalpies of Formation of Some Lanthanide Tribromides
J.C.S. Dalton Transactions (1980), 70

(29) J. Fuger:
Privatmitteilung an F. Weigel (nur für Dienstgebrauch), (1979)

(30) J. Fuger:
Privatmitteilung an F. Weigel, (1979)

(31) H. Hauske:
Privatmitteilung (1978)

(32) D. Brown:
Halides of the Lanthanides and Actinides
Wiley Interscience Publishers (1968)

(33) W.H. Zacnariasen:
Crystal Structure Studies of Chlorides, Bromides and Jodides of Plutonium and Neptunium
NNES IV - 14B, Paper 20.6 (1949)

(34) G.T. Seaborg, R.A. James und L.O. Morgan:
The New Element Americium (Atomic Number 95)
NNES IV - 14B, Paper 22.1 1525 (1949)

(35) R.E. Stone und E.K. Halet:
Radiochemical Determination of the Alpha Half-Life of ^{241}Am
J.Inorg.Nucl.Chem. 30 2003 (1968)

(36) F.D. Wittmann:
Beiträge zur Darstellung von ^{241}Americium-Metall und einiger ^{241}Americium-Silicide
Dissertation München, 1980

(37) F.D. Wittmann:
Untersuchungen im System Americium-Silicium, Americiummonosilicid
Diplomarbeit München, 1976

(38) F. Weigel, V. Wishnevsky und M. Wolf:
The Crystal Structure of Americium(III)oxybromide
Journal of the Less-Common Metals, 63 (1979), 81-86

(39) L.B. Asprey, T.K. Keenan und F.H. Kruse:
Crystal Structure of the Trifluorides, Trichlorides, Tribromides and Trijodides of Americium and Curium
Inorg.Chem. 4, 985 (1965)

(40) W.N. Miner:
Proceedings, 4th International Conference on Plutonium and other Actinides
Metallurgical Soc. AIME, New York 1970, S.154
(kalorimetrische Messung)

(41) G.S. Rao, M.S. Subramanian und G.A. Welch:
Thermal Decomposition of Plutonium Oxalates
J.Inorg.Nucl.Chem. 25 1293 (1963)

(42) I.L. Jenkins, F.H. Moore und M.J. Waterman:
X-Ray Powder Crystallographic Data on Plutonium and other Oxalates
I. The Oxalates of Plutonium-(III) and Plutonium-(IV) and their Isomorphs
J.Inorg.Nucl.Chem. 27 (1965)

(43) M.N. Myers:
Thermal Decomposition of Plutonium(IV)-Oxalate and Hydrofluorination of Plutonium(IV)-Oxalate and Oxide
USAEC Report HW-45128, Aug.1, 1956

(44) B.A. Bluestein und C.S. Garner:
The Preparation of Plutonium Tribromide
Report LA-116, July, 1944

(45) N.R. Davidson, F. Hagemann, E.K. Hyde, J.J. Katz und I. Sheft:
The Preparation and Properties of Plutonium Tribromide and Oxybromide
NNES IV - 14B, Paper 6.8 (1949)

(46) L. Brewer, L. Bromley, P.W. Gilles und N.L. Lofgren:
The Thermodynamic Properties and Equilibria at High Temperatures of the Compounds of Plutonium
NNES IV - 14B, Paper 6.40 (1949)

(47) F.L. Oetting:
The Chemical Thermodynamic Properties of Plutonium Compounds
Chem.Revs. 67 261 (1967)

LEBENSLAUF

Name:	Ralf Güldner
Geburtsdatum:	27. 10. 1953
Geburtsort:	Köln
Eltern:	Heinz Güldner, kaufm. Angestellter Irene Güldner, geb. Großmann
Ausbildung:	
1959 - 1963	Grundschule in Gräfelfing
1963 - 1972	Kurt-Huber-Gymnasium, Gräfelfing
23. 6. 1972	Abitur
WS 72/73 - WS 77/78	Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München
30. 10. 1975	Diplom-Vorprüfung
28. 10. 1977	Diplom-Hauptprüfung
1. 1. 1978 - 12. 12. 1978	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.F.Weigel
Jan. 1979 - Dez. 1980	Anfertigung der Doktorarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.F.Weigel in der radiochemischen Abteilung des Instituts für anorganische Chemie der Universität München